



Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques

Florent Fischer

► To cite this version:

Florent Fischer. Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : 2006ENMP1420 . pastel-00002212

HAL Id: pastel-00002212

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002212>

Submitted on 10 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ED n° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Energétique"

présentée et soutenue publiquement par
Florent FISCHER

le 14 décembre 2006

<p>SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS A BASE D'ACÉTATE DE CELLULOSE POUR APPLICATIONS ÉNERGÉTIQUES</p>
--

Directeurs de thèse : Arnaud RIGACCI et Patrick ACHARD

Jury :

M. Gérard Marcel PAJONK.....	Président
M. Dominique DURAND	Rapporteur
M. Pascal ETIENNE	Rapporteur
M. Patrick ACHARD	Examineur
Mme Tatiana BUDTOVA	Examineur
M. René PIRARD	Examineur
M. Arnaud RIGACCI.....	Examineur
M. Bernard SIMON.....	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre Energétique et Procédés (CEP) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, sur le site de Sophia-Antipolis. Je remercie Didier Mayer, directeur adjoint, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, tout d'abord à Arnaud Rigacci, Maître Assistant au CEP, pour l'aide technique qu'il m'a apportée, pour ses qualités humaines et son implication quotidienne dans le suivi et l'encadrement de ma thèse, ainsi qu'à Patrick Achard, Maître de Recherche au CEP, pour m'avoir accueilli dans son équipe et avoir envisagé la voie très innovante de la cellulose pour les aérogels.

Mes remerciements vont également à Sandrine Berthon-Fabry, Ingénieur de Recherche au CEP, pour son aide aux tâches contractuelles.

Je remercie Tatiana Budtova, Chargée de Recherche au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris à Sophia-Antipolis, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux lors des séminaires d'avancement des thèses au cours de ces trois années, ainsi que pour ses conseils.

Je remercie tout particulièrement René Pirard, Docteur Ingénieur au Laboratoire de Génie chimique de l'Université de Liège. Je lui suis très reconnaissant pour ses réponses toujours très détaillées à mes questions et sa grande disponibilité. Je tiens aussi à le remercier d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant qu'examineur.

Merci à Bernard Simon, Ingénieur de recherche à la SAFT (Société des Accumulateurs Fixes et de Traction) pour son aide à l'avancement de mes travaux ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant qu'examineur.

Merci à Pierre Ilbizian pour son aide au laboratoire de chimie, en particulier pour les extractions réalisées en phase supercritique.

Merci à l'équipe permanente du CEP à Sophia-Antipolis (Alain, Christine, Lylianne, Marie-Jeanne, Roseline, ...) qui contribue quotidiennement au bon fonctionnement du centre au niveau administratif, logistique et informatique, ce qui facilite grandement la vie du doctorant.

Merci à tous les thésards rencontrés au cours de ces trois années, la liste est longue ... Antoine, David (un sérieux adversaire au tennis), Charl-M (un vrai coucher skieur!), Pierre, Jean-Damien, Yasmine, Julien (mister PEM), Roxane ... sans oublier mes collègues du boulodrome de Golfe-Juan : Nils, Alexis, Luis et Jérémy.

Un grand merci à mes parents et à mon frère pour leur soutien inconditionnel.

Merci enfin à Mélanie, d'être à mes côtés, et de m'avoir supporté et aidé au cours des ces trois années en tant qu'apprenti chercheur.

Sommaire

Sommaire	1
Introduction générale	3
I- Etat de l'art	7
I-1 Les aérogels	8
1.1 Introduction	8
1.2 Synthèse sol-gel et séchage supercritique	8
1.3 Les aérogels de silice	16
1.4 Les aérogels organiques	18
I-2 La cellulose et l'acétate de cellulose	22
2.1 Introduction	22
2.2 La cellulose	22
2.3 L'acétate de cellulose	28
I-3 Vers des matériaux nanostructurés à base de cellulose	33
3.1 Définitions et nomenclature des gels	33
3.2 Gels physiques	33
3.3 Gels chimiques et réticulation	35
I-4 Carbonisation	37
4.1 Généralités sur la carbonisation par pyrolyse	37
4.2 Les aérogels de carbone	39
4.3 Les matériaux carbonés ex-cellulose	42
II- Synthèse chimique et séchage de gels nanostructurés organiques à base d'acétate de cellulose	47
II-1 Introduction	48
II-2 Description du système	49
2.1 Composition chimique du système	49
2.2 Réactions chimiques	53
III-3 Etude de la gélification	58
3.1 Conditions de l'étude	58
3.2 Résultats expérimentaux	62
3.3 Discussions	65
3.4 Conclusions sur la gélification	73
III-4 Séchage par extraction supercritique	74
4.1 Introduction	74
4.2 Résultats expérimentaux	75
4.3 Conclusions sur le séchage des gels chimiques d'acétate de cellulose	84
III- Caractérisations des aérogels organiques	85
III-1 Introduction	86
III-2 Analyses chimiques	86
2.1 Proportion du catalyseur piégé dans l'aérogel	86
2.2 Comparaison des compositions mesurées et calculées	88
III-3 Propriétés structurales	93
3.1 Etude du réseau solide	93
3.2 Etude du réseau poreux	98
3.3 Conclusions structurales	113

III-4 Propriétés thermiques et hydriques	114
4.1 Conductivité thermique d'un aérogel monolithique	114
4.2 Conductivité thermique d'un lit granulaire d'aérogel	115
4.3 Adsorption d'eau en atmosphère contrôlée	119
4.3 Conclusions	120
IV- Etude de la carbonisation et des carbones élaborés: Evaluations en tant que matériaux d'électrodes	121
IV-1 Introduction	122
IV-2 Etude de la carbonisation	122
2.1 Analyses thermiques	122
2.2 Protocole expérimental de pyrolyse	126
2.3 Influence du profil de pyrolyse sur les pertes de masse	127
2.4 Influence du taux de réticulation	128
2.5 Analyses élémentaires des carbones élaborés	129
IV-3 Caractérisations structurales	130
3.1 Etude du réseau solide	130
3.2 Etude du réseau poreux	133
IV-4 Caractérisations électrochimiques	137
4.1 Evaluation des carbones élaborés pour piles primaires Li/SOCl ₂	137
4.2 Evaluation des carbones élaborés pour piles à combustible de type PEM	141
V- Conclusions et perspectives	145
V-1 Conclusions générales	145
V-2 Perspectives	147
Annexes	149
A-1 Séchage par extraction supercritique	150
A-2 Méthodes expérimentales de caractérisation structurale des matériaux	156
A-3 Evaluation expérimentale de la constante de flambement (k_f)	162
A-4 Caractérisation thermique des matériaux	164
A-5 Communication pour le 7 th European Symposium on Electrochemical Engineering	167
Références bibliographiques	175

Introduction générale

Il existe de nombreuses structures à l'échelle nanométrique: nanoparticules, nanofils, nanotubes ou encore des solides tridimensionnels souvent appelés matériaux nanostructurés. A l'état naturel, les nanomatériaux ont toujours existé, mais ce n'est qu'au début du XX^{ème} siècle qu'ils ont été formellement identifiés (une fois les moyens de caractérisation permettant d'observer des dimensions de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m) apparus et maîtrisés) et qu'ils ont commencé à révéler des propriétés singulières. En raison de leurs très faibles dimensions caractéristiques (associées à l'effet de confinement qui en découle) et du rapport surface/volume élevé, les nanomatériaux présentent des propriétés très variées (magnétiques, optiques, chimiques...) et remarquables.

La nature produit très fréquemment des nanomatériaux, qu'il s'agisse de minéraux comme la faujasite (zéolithe naturelle nanoporeuse) [1] ou de matériaux d'origine biologique comme les magnétosomes (nanocristaux [2] produits par les bactéries magnétotactiques). Ce type de structures présente des propriétés souvent exceptionnelles dont on cherche à s'inspirer, c'est par exemple le cas des zéolithes synthétiques très largement utilisées dans le domaine de la catalyse en pétrochimie [1].

L'élaboration de nanomatériaux est aujourd'hui en fort développement et fait l'objet d'une recherche intensive depuis une quinzaine d'années. Elle permet la plupart du temps d'améliorer certaines propriétés mais également d'apporter des propriétés nouvelles. En affinant leur structure (en volume et/ou en surface) ou en incorporant des objets de taille nanométrique, on arrive par exemple à augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité des matériaux classiques. Les techniques actuelles d'élaboration de nanostructures sont nombreuses et en constante évolution. On distingue principalement trois voies de synthèse spécifique: la voie physique (pyrolyse laser, décharge plasma, décomposition catalytique ou encore dépôt physique en phase vapeur), les méthodes mécaniques (mécano-synthèse, opérations de compactage et de frittage) et la voie chimique (réactions en milieu liquide telles que les synthèses sol-gel, dépôt chimique en phase vapeur).

La voie sol-gel [3], qui s'effectue en solution et à des températures plus basses que les autres procédés, appartient à la chimie dite douce. En effet, elle est compatible avec la présence de composantes minérales, organiques ou encore biologiques ce qui lui offre un vaste choix de précurseurs. Cette méthode d'élaboration permet de contrôler efficacement la taille et la morphologie des agrégats créés ainsi que la porosité générée grâce à un assemblage contrôlé d'atomes ou de molécules sur un substrat ou dans une solution.

Les aérogels, matériaux nanostructurés en volume, sont synthétisés par cette voie [4,5]. Cependant, une étape de séchage à l'aide d'un fluide supercritique est nécessaire afin de substituer le solvant initial du gel par de l'air. Les matériaux secs obtenus se caractérisent par une densité très faible associée à une mésoporosité très importante (jusqu'à 99,8 %) et par un réseau solide très finement structuré (surface spécifique jusqu'à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Dès 1932, Kistler [7] élaborait des aérogels de compositions variées (aussi bien minérales qu'organiques). Depuis, de nombreuses études ont été menées sur l'élaboration de ce type de matériaux, essentiellement basées sur des systèmes chimiques minéraux (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ...). A ce jour, l'élaboration d'aérogels de silice est largement maîtrisée. Ces matériaux inorganiques ultra-poreux sont désormais utilisés comme super-isolants thermiques mais également comme matériaux absorbants dans de nombreuses niches applicatives (la sonde spatiale *stardust* a utilisé en 2004 un panneau constitué d'aérogels de silice pour piéger des poussières de comètes).

Au cours des dernières décennies, de nouveaux systèmes organiques ont été développés. D'une part des aérogels de type résorcinol-formaldéhyde [4,44] ont été préparés et sont désormais usuellement considérés comme précurseurs de nouveaux carbones nanostructurés et nanoporeux. D'autre part, des

aérogels organiques à base de polyuréthane ont été synthétisés [48], plus particulièrement dans l'optique d'applications pour l'isolation thermique [49,50].

L'élaboration d'aérogels organiques permet l'obtention, après pyrolyse de la matrice, de matériaux carbonés à la texture nanostructurée (contrôlable et reproductible). Les propriétés des aérogels de carbone qui en résultent sont remarquables. En effet, ils présentent des surfaces spécifiques élevées, de l'ordre de 500 à 1000 m²/g, et des volumes poreux qui peuvent dépasser 5 cm³/g. Dans certains cas, ils conservent même la morphologie initiale du gel (souvent monolithique). Ces matériaux carbonés sont donc très séduisants entre autre comme alternative aux charbons actifs classiques, préparés par pyrolyse de matériaux organiques naturels. Les applications potentielles sont nombreuses: matériaux adsorbants, électrodes poreuses destinées à l'électrochimie (par exemple en tant qu'électrodes de batteries lithium-ion ou de piles à combustible).

Dans la famille des aérogels organiques, peu d'études ont été engagées à ce jour afin de développer des systèmes chimiques à base de produits naturels. Or la cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre (sa production annuelle par photosynthèse est estimée à 10¹¹ tonnes par an [63]). Les matériaux à base de cellulose et de ses dérivés sont déjà largement utilisés pour de nombreuses applications (fibres textiles, papiers, membranes, filtres, films photographiques, ...).

Il y a de nombreux intérêts à développer une nouvelle famille d'aérogels obtenus à partir de précurseurs cellulosiques. D'une part, il s'agit de synthétiser de nouvelles nanostructures à base de polymères. D'autre part, des aérogels organiques à base de polymères cellulosiques sont également des précurseurs potentiels de nouvelles structures carbonées poreuses « vertes » et, à terme, peuvent également être envisagées comme matériaux d'électrodes.

Enfin, ce type de précurseurs synthétiques issus du monde végétal apparaît conforme aux préoccupations actuelles en terme de développement durable. En effet, les avantages des biomatériaux cellulosiques sont nombreux : ils seront un jour moins chers que le pétrole, ils n'affectent pas la partie des cultures réservées à l'alimentation, valorisent les forêts, sont neutres en bilan de CO₂ en ne rejetant que le carbone qui a servi à leur croissance. Cette recherche s'intègre donc directement dans la politique commune de valorisation de la biomasse.

Même si Kistler envisagea le premier, dès 1932, l'utilisation de la cellulose et de la nitrocellulose (un dérivé cellulosique) pour préparer un aérogel [7], peu d'études ont été menées par la suite pour développer des matériaux nanostructurés de type aérogels à base de précurseurs cellulosiques. Récemment, des matériaux macro-poreux ont été préparés par séchage de gels physiques issus de cellulose [100] ou d'acétate de cellulose [104], mais les matériaux obtenus ne peuvent être considérés comme des aérogels classiques (i.e. nanostructurés et nanoporeux) car ils présentent des porosités de dimensions caractéristiques poreuses trop importantes (> 1µm). Une première tentative d'élaboration de gels chimiques par réticulation d'acétate de cellulose suivie d'un séchage supercritique a été publiée en 2002 [128]. Des nanomatériaux mécaniquement forts ont ainsi été préparés.

L'objectif de la thèse est donc de concevoir et d'étudier une voie d'élaboration de matériaux nanostructurés et nanoporeux à base de cellulose ou de ses dérivés. Il s'agit donc de transposer à des systèmes chimiques mettant en œuvre des précurseurs cellulosiques, les procédés d'élaboration de matériaux nanostructurés de type aérogels (aérogels de silice, polyuréthane ou résorcinol-formaldéhyde), combinant synthèse par voie sol-gel, séchage supercritique et pyrolyse (pour l'obtention des carbonés). L'ensemble des travaux théoriques et expérimentaux a pour objectifs essentiels la détermination des formulations chimiques permettant d'aboutir à des gels réticulés nanostructurés, l'étude et le développement des voies de synthèse associées permettant d'aboutir à des matériaux secs nanostructurés et nanoporeux (le séchage sous CO₂ supercritique étant la référence). Il s'agit également d'étudier le procédé de carbonisation (pyrolyse) permettant d'aboutir à de nouvelles formes de carbonés,

potentiellement intéressantes pour des applications de stockage et conversion d'énergie par voie électrochimique.

Le travail expérimental comporte une part importante de caractérisations structurales (microscopie électronique à balayage, porosimétrie mercure, adsorption d'azote à 77 K), thermiques et électrochimiques. Ces caractérisations permettent d'évaluer les dimensions caractéristiques des matériaux synthétisés et participent à leur évaluation vis-à-vis des principales applications énergétiques envisagées. On songe notamment à l'obtention d'isolants thermiques mais surtout à des matériaux d'électrodes (en valorisant les carbones obtenus après pyrolyse des matériaux secs) pour des systèmes électrochimiques tels que les piles à combustible à membrane échangeuse de protons ou les piles au lithium-chlorure de thionyle.

Enfin, le travail théorique doit permettre de valider les corrélations entre les propriétés structurales (densité, porosité et distribution de taille des pores, surfaces spécifiques) et les paramètres opératoires des différentes phases d'élaboration (synthèse sol-gel, séchage et pyrolyse).

Les travaux présentés dans ce document ont été réalisés au sein de l'équipe EM&P du Centre Energétique et Procédés (CEP, établissement de Sophia Antipolis) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSM). La thèse a été réalisée dans le cadre du projet européen AEROCELL.

Ce document comporte quatre chapitres, organisés comme suit:

- Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art.
- Le second chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'élaboration des matériaux organiques (synthèse sol-gel et séchage supercritique).
- Le troisième chapitre est consacré aux caractérisations (chimiques, structurales et thermiques) menées sur les aérogels organiques élaborés dans le cadre de la thèse.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'étape de carbonisation des aérogels organiques et à l'étude de la texture des matériaux carbonés résultants. Les caractérisations électrochimiques des carbones préparés sont également décrites (caractérisation des matériaux en tant que cathode pour pile primaire de type lithium-chlorure de thionyle et comme support de catalyseur pour électrodes de piles à combustible).

I - Etat de l’art

I-1. Les aérogels	8
1.1. Introduction	8
1.2. Synthèse sol-gel et séchage supercritique	8
1.2.1. Structure et propriétés des aérogels	8
1.2.2. Elaboration du réseau nanostructuré par voie sol-gel	12
1.2.3. Extraction du solvant	13
1.3. Les aérogels de silice	16
1.3.1. Synthèse	16
1.3.2. Propriétés structurales	18
1.4. Les aérogels organiques	18
1.4.1. Les aérogels à base de résorcinol – formaldéhyde	18
1.4.2. Les aérogels de polyuréthane	20
I-2. La cellulose et l’acétate de cellulose	22
2.1. Introduction	22
2.2. La cellulose	22
2.2.1. Généralités	22
2.2.2. Structure	22
2.2.3. Propriétés	26
2.3. L’acétate de cellulose	28
2.3.1. Généralités	28
2.3.2. Elaboration et composition chimique	28
2.3.3. Propriétés	30
I-3. Vers des matériaux nanostructurés à base de cellulose	33
3.1. Définitions et nomenclature des gels	33
3.2. Gels physiques	33
3.2.1. A base de cellulose	33
3.2.2. A base de dérivés cellulosiques	34
3.3. Gels chimiques et réticulation	35
3.3.1. Généralités	35
3.3.2. A base de cellulose	35
3.3.3. A base de dérivés cellulosiques	36
I-4. Carbonisation	37
4.1. Généralités sur la carbonisation par pyrolyse	37
4.1.1. Phénoménologie	38
4.1.2. Paramètres opératoires	38
4.2. Les aérogels de carbone	39
4.2.1. Profil thermique de la carbonisation	39
4.2.2. Influence de la température de pyrolyse	39
4.2.3. Influence de la formulation	40
4.3. Les matériaux carbonés ex-cellulose	42
4.3.1. Carbonisation de la cellulose	42
4.3.2. Les fibres de carbone ex-rayonne	44
4.3.3. Les charbons issus de la biomasse	45

I-1. Les aérogels

1.1. Introduction

Les aérogels appartiennent à la famille des matériaux nanostructurés en volume [4,6]. Ils sont synthétisés par voie chimique via la technique sol-gel qui appartient à la « chimie douce ». L’objectif de ce paragraphe est de décrire les étapes principales permettant de synthétiser ce type de solides nanostructurés et de donner les principales définitions et grandeurs caractéristiques qui seront utilisées dans la thèse. Il s’agit également de présenter les principaux aérogels et leurs procédés d’élaboration afin de pouvoir évaluer et situer convenablement les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude.

1.2. Synthèse sol-gel et séchage supercritique

On doit à Kistler [7] dès 1932, l’élaboration des premières structures poreuses de ce type. A l’époque, il mena de nombreuses synthèses en phase aqueuse avec des compositions très variées (aussi bien inorganiques qu’organiques) suivies d’un séchage en conditions supercritiques. Aujourd’hui encore, l’élaboration des aérogels nécessite plusieurs étapes similaires incontournables: synthèse sol-gel, vieillissement et séchage. Malgré la grande diversité des systèmes chimiques développés, les matériaux résultants présentent une structure similaire.

1.2.1. Structure et propriétés des aérogels

On peut définir un aérogel comme un gel dont le liquide (ou solvant) contenu dans les interstices des parties solides a été remplacé par de l’air sans modifications préjudiciables de la structure. Le réseau liquide du gel a donc été transformé en un réseau de pores [5]. Les aérogels sont généralement des matériaux ultraporeux avec des densités très faibles. Dans un aérogel, la texture de la phase solide est issue de l’agencement en trois dimensions de particules nanométriques, amorphes, considérées « idéalement » comme sphériques et « soudées » entre elles grâce à des liaisons chimiques covalentes (Figure I-1).

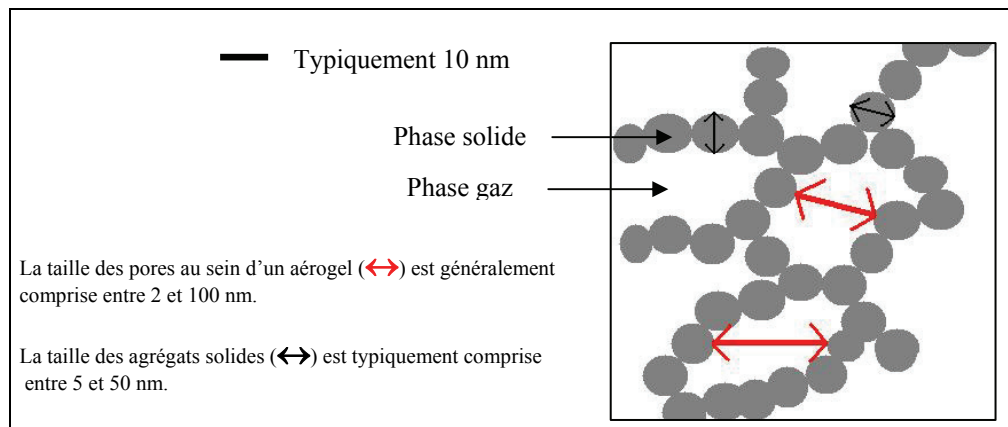


Figure I-1: Schématisation de la structure interne d'un aérogel

Il existe plusieurs types d'aérogels de natures chimiques différentes, mais ils se définissent tous schématiquement par des dimensions caractéristiques (taille des pores et taille des particules solides) inférieures à 100 nm et par une porosité ε (i.e. ratio entre le volume d'air dans le matériau et le volume du matériau) élevée. Ils sont donc des matériaux nanostructurés en volume. Le terme aérogel est classiquement employé pour un gel séché par extraction du solvant interstitiel à l'aide d'un fluide supercritique (en général le CO_2). En effet, cette méthode d'extraction est considérée comme une référence car la structure initiale des gels n'est pas significativement modifiée lors du séchage. Le critère

principal pour l’utilisation du terme aérogel étant la conservation de la texture initiale du gel après l’étape de séchage.

Le terme xérogel, est utilisé pour désigner un gel séché par évaporation de la phase liquide, ce qui amène la plupart du temps à une destruction partielle du réseau solide initial du gel.

Plusieurs caractéristiques permettent de définir la texture (solide et poreuse) des aérogels. Elles seront définies dans ce chapitre et réutilisées par la suite.

✓ Densité et porosité

La densité des aérogels peut varier entre 0,003 et 0,9 g/cm³ [4,6]. Cette densité dite apparente sera notée ρ_b [8]. Elle est évaluée par une estimation du volume pour des échantillons d’enveloppe géométrique régulière (telle que cylindrique), mais elle est plus précisément déterminée par la méthode de pycnométrie au mercure. Le principe de cette méthode est basé sur le fait que le mercure ne pénètre pas dans la structure poreuse de l’aérogel (liquide non mouillant) mais épouse sa surface, ce qui permet de mesurer exactement le volume apparent de l’échantillon (cf. Annexe A2.1). Le volume spécifique total d’un aérogel noté V_{ST} (en cm³/g) est défini par:

$$V_{ST} = 1/\rho_b \quad \text{Equation I-1}$$

La densité du squelette solide, encore notée ρ_s , est généralement déterminée par pycnométrie à l’hélium. Cette méthode consiste à évaluer le volume occupé par la phase solide de l’aérogel [8,9]. Cette mesure est rendue possible par la porosité ouverte du matériau et les faibles dimensions de la molécule d’hélium qui peut ainsi occuper tout le volume poreux de l’aérogel. Le volume spécifique du squelette solide noté V_{SS} (en cm³/g) est défini par :

$$V_{SS} = 1/\rho_s \quad \text{Equation I-2}$$

On peut ensuite calculer le volume spécifique poreux V_{SP} (en cm³/g) qui se définit comme la différence entre le volume spécifique total (V_{ST}) et le volume spécifique du squelette solide (V_{SS}).

$$V_{SP} = 1/\rho_b - 1/\rho_s \quad \text{Equation I-3}$$

La porosité ε de l’aérogel se définit alors comme le rapport du volume spécifique poreux (V_{SP}) sur le volume spécifique total (V_{ST}):

$$\varepsilon = 1 - \rho_b / \rho_s \quad \text{Equation I-4}$$

✓ Distribution de tailles de pores

Tout d’abord, il convient de rappeler brièvement la nomenclature officielle de l’IUPAC [8] qui sera utilisée dans la suite de cette étude pour définir la porosité:

- Macropores : pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.
- Mésopores : pores dont diamètre est compris entre 2 et 50 nm.
- Micropores : pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

Les aérogels sont des matériaux ultraporeux si l’on regarde leur volume total de pores. Si on s’intéresse à la taille des pores, ils ont classiquement des diamètres inférieurs à 50 nm. Il s’agit donc de matériaux mésoporeux et microporeux. La *distribution de taille de pores* sera notée **DTP** par la suite. Pour tracer une DTP (Figure I-2), il est nécessaire de connaître le volume poreux affecté à chaque diamètre moyen de pore.

Par ailleurs, la technique d’adsorption - désorption d’azote peut théoriquement permettre d’évaluer une DTP. La distribution étant calculée dans ce cas à partir de la loi de Kelvin [10] qui relie la pression relative en azote au rayon de pore. Le domaine des pressions relatives utilisé pour étudier les mésopores est généralement compris entre 0,8 et 1. Un modèle classique d’estimation de la DTP par adsorption d’azote pour les mésopores a été développé par Barret, Joyner et Hallenda (BJH) [11]. Il est décrit plus en détail en Annexe A.2.2.3 de ce document.

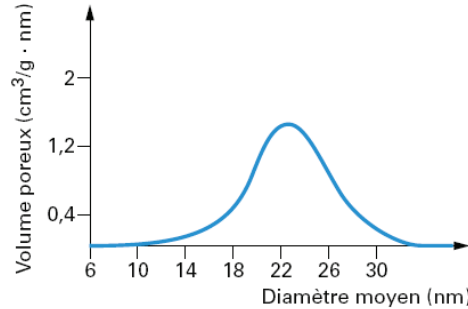


Figure I-2: Allure typique d’une DTP d’un aérogel de silice [6]

Les diamètres des micropores, inférieurs à 2 nanomètres sont souvent de l’ordre de la taille des molécules d’azote. La loi de Kelvin basée sur le remplissage en multicouches n’est donc plus applicable. Dans ce cas, on peut estimer les volumes microporeux à l’aide d’un modèle tel que celui de Dubinin Radushkevich [12].

En pratique, l’adsorption d’azote ne permet que très rarement de caractériser la totalité du volume poreux des aérogels. D’une part, elle se restreint souvent aux pores strictement inférieurs à 50 nm en diamètre, donc n’est pas satisfaisante pour des matériaux présentant une fraction non négligeable de macropores. D’autre part, dans le cas spécifique des aérogels, il a été observé que le volume adsorbé total est très souvent nettement inférieur à celui calculé à partir des densités apparentes et de la densité du squelette (V_{SP}). Ce désaccord est à ce jour essentiellement corrélé à l’élasticité de l’aérogel. On considère que sous l’effet de la condensation capillaire des molécules d’azote dans les pores, l’aérogel se contracte. Cet effet a été mis en évidence par différentes méthodes [13]. La contraction volumique entraîne une erreur sur le volume poreux total (sous-estimation) et sur la distribution (décalage vers les petits pores). Par ailleurs, un effet de relaxation a également été mis en évidence en augmentant le temps nécessaire pour l’acquisition des données de l’isotherme [14]. Il apparaît que la contraction est réversible pour des mesures plus longues, ce qui permet de mieux estimer les volumes poreux et les distributions poreuses.

La technique de porosimétrie au mercure est également utilisée pour accéder à la distribution poreuse. Le mercure étant un liquide non mouillant, il faut exercer une pression pour le faire pénétrer dans les pores d’un matériau initialement sous vide. Plus la pression est élevée, plus faible est la dimension des pores remplis par le mercure. La relation de Washburn [15] permet de relier la pression d’intrusion du mercure avec la taille de pore correspondante (Equation I-5), et d’ainsi déterminer une DTP.

$$P_{Hg} = - \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p} \quad \text{Equation I-5}$$

P_{Hg} : pression d’intrusion du mercure (MPa)

γ : la tension de surface du mercure (0,485 N.m⁻¹)

θ : angle de contact entre le ménisque de mercure et la surface des pores (rad)

r_p : rayon du pore (m)

Cette relation ne peut généralement pas s’appliquer aux aérogels pour déterminer la DTP. En effet ceux-ci ne subissent pas d’intrusion de mercure mais sont plutôt le siège d’une contraction volumique [16].

La théorie développée par René Pirard [17] permet de déterminer une DTP pour les aérogels subissant cette contraction. Elle relie directement la taille des pores (L_{Hg}) à la pression appliquée (Equation I-6),

mais n’est utilisable que dans le cas d’un écrasement de type « effondrement », c’est-à-dire lorsque les pores de tailles décroissantes sont successivement et complètement éliminés par l’écrasement à mesure que la pression de mercure augmente.

$$L_{Hg} = \frac{k_f}{P^{1/4}} \quad \text{Equation I-6}$$

L_{Hg} : diamètre de pore (nm)

P : pression du mercure (MPa)

k_f : constante dite de flambement (nm.MPa^{1/4})

Cette interprétation suppose implicitement que le réseau solide tridimensionnel est constitué de particules « regroupées » en agrégats en forme de filaments. Le coefficient k_f doit être déterminé expérimentalement [17]. Il varie d’un matériau à l’autre car il dépend de la dimension transversale d (en m) des filaments, de leur module élastique E (module de Young en MPa) ainsi que d’un coefficient n caractérisant le mode de liaison (articulation ou encastrement) des filaments les uns aux autres. Une expression théorique de k_f dans le cas d’une structure dite à barreaux prismatiques à section carrée est donnée en équation I-7 [17].

$$k_f = \left(\frac{n \pi^2 \cdot E}{3} \right)^{0.25} \cdot d \quad \text{Equation I-7}$$

k_f est une constante indépendante de la pression et de la taille des pores mesurés pour un matériau donné. Cette technique permet notamment d’obtenir des DTP dans une large gamme de porosité pour divers systèmes chimiques d’aérogels [18,19] (silice, résorcinol-formaldéhyde et polyuréthane).

Dans tous les cas, le volume total obtenu par cette technique à 200 MPa, noté V_{Hg} , correspond au volume total des pores de taille supérieure à 7,5 nm [9]. Afin d’estimer la proportion du volume poreux caractérisé par la technique de porosimétrie mercure, on peut introduire le rapport $\%V_{Hg}$ (Equation I-8) qui se définit comme le rapport entre le volume V_{Hg} (en cm³/g) et le volume spécifique poreux V_{SP} (en cm³/g).

$$\%V_{Hg} = 100 \cdot \frac{V_{Hg}}{V_{SP}} \quad \text{Equation I-8}$$

✓ Surface Spécifique

La surface développée par les aérogels est généralement rapportée à un gramme de matière. Les aérogels étant des matériaux nanostructurés, ils présentent un rapport surface/volume très élevé. Les surfaces spécifiques développées sont de plusieurs centaines de mètres carrés (typiquement entre 100 et 1000 m²/g pour les aérogels de silice). La densification due au séchage n’affecte que très peu les surfaces développées. En revanche, celles-ci sont directement liées aux phénomènes d’agrégation régissant la phase de gélification.

La détermination de la surface spécifique s’effectue à partir du volume d’azote adsorbé en surface [20]. Cette expérience est menée de manière isotherme à 77 K, le volume adsorbé est mesuré en fonction de la pression relative (P/P_0) en azote. La surface spécifique est classiquement calculée à partir des valeurs des volumes de gaz adsorbé dans le domaine de pression relative comprise entre 0 et 0,3. Le modèle usuellement utilisé pour sa détermination a été développé par Brunauer, Emmett et Teller [21]. Cette surface « calculée » est appelée (et notée) S_{BET} . Un descriptif plus précis de ce modèle est donné en Annexe A2.2.2.

1.2.2. Elaboration du réseau nanostructuré par voie sol-gel

La technique sol-gel [3] permet d’assembler grâce à des réactions chimiques se déroulant à température ambiante et en solution des molécules entre elles afin de mettre en place un squelette solide finement structuré. Il s’agit d’une agrégation qui s’opère à l’échelle nanométrique. C’est la première étape intervenant dans l’élaboration d’un aérogel. Elle a un impact fondamental sur la structure solide finale. En effet, c’est au cours de cette phase, appelée gélification, que le réseau solide s’organise. Les propriétés finales de l’aérogel résultant du séchage d’un gel sont donc largement dépendantes de cette étape. De manière générale, les gels sont obtenus grâce à des réactions chimiques qui s’effectuent en phase liquide en présence des précurseurs (inorganiques ou organiques). A l’aide d’un réactif, et grâce à l’activation par un catalyseur, ils réagissent entre eux pour constituer une structure solide (colloïdale ou polymérique) qui s’organisera à terme en un réseau nanostructuré.

Il existe différents mécanismes réactionnels lors de la gélification. Les réactions intervenantes dépendent de la nature des précurseurs, mais elles aboutissent toutes à des liaisons covalentes entre les molécules de précurseurs. Cette cohésion du réseau est nécessaire afin d’éviter que le gel se dissocie lors de l’étape de séchage.

On peut représenter le processus chimique sol-gel à l’aide du schéma en figure I-3. Ce processus peut se décomposer en 3 phases importantes. La première phase consiste à mélanger et homogénéiser tous les réactifs et le catalyseur entre eux. Dans une seconde phase, le réseau nanostructuré s’organise. On peut définir la gélification comme le processus qui fait apparaître au sein d’une solution (le sol), une phase solide qui s’organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel qui emprisonnera le solvant [5]. Le temps de gélification est noté t_g . Il correspond à la durée entre le mélange de tous les réactifs et la prise du gel. On appelle transition sol-gel, le passage du sol (phase liquide) à un état de gel (liquide prisonnier dans un réseau solide). Cette transition peut être caractérisée de façon précise à l’aide d’une mesure rhéologique [22]. En pratique, on considère souvent qu’elle intervient lorsque la surface du sol est figée c’est-à-dire lorsque le liquide ne s’écoule plus lors d’un retournement [23], ce qui correspond à une brusque augmentation de la viscosité.

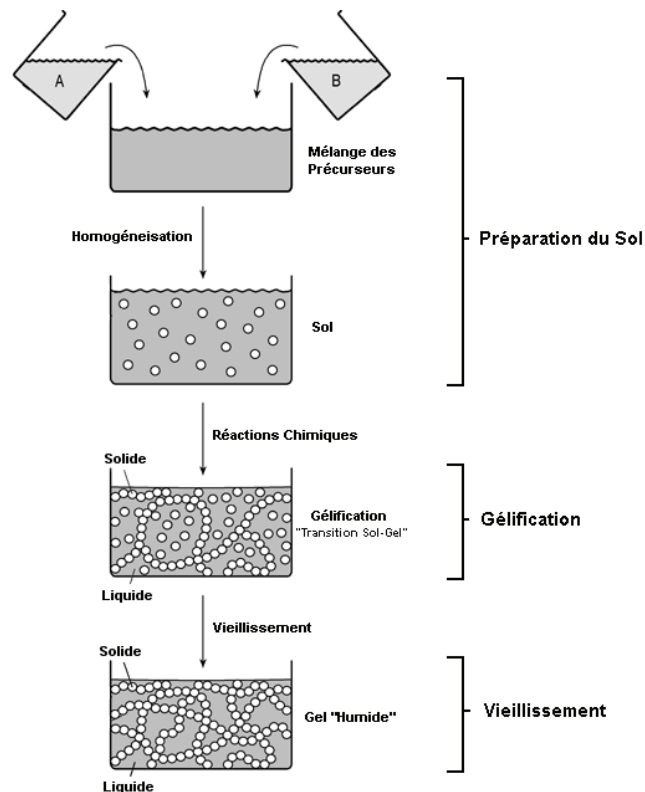


Figure I-3: Schématisation du protocole sol-gel

Les temps de gélification, le mécanisme d’agrégation et par conséquent la structure du réseau créé sont très largement dépendants des conditions de synthèse. De manière générale, il y a quatre grands constituants qui ont chacun un rôle et une influence déterminante sur les phénomènes chimiques d’agrégation et sur la texture finale du réseau [5]:

- Le **précurseur** (organique ou inorganique) impose la nature du réseau chimique (silice, oxyde de zirconium, oxyde de titane, résorcinol/formaldéhyde,...) et le type de réactions chimiques (addition, substitution, hydrolyse, condensation...) mises en jeu lors de la gélification.
- Le **solvant** doit permettre une dissolution de tous les constituants sans interférer avec les réactions d’agrégation. Ses propriétés chimiques (polarité, caractère protique ou aprotique,...) influencent directement les mécanismes et les cinétiques mis en jeu.
- Le **réactif** agit sur le précurseur afin de créer des liaisons covalentes qui permettent la gélification et la formation du réseau.
- Le **catalyseur** a un rôle cinétique déterminant en activant les réactions chimiques entre le réactif et le précurseur. Il fixe également le mécanisme réactionnel.

En plus de leur nature chimique, la concentration en chacun des constituants influence directement l’agrégation du réseau et donc la texture des gels. On emploie le terme de chimie douce car on peut moduler les concentrations afin de créer le réseau souhaité et ainsi contrôler les propriétés finales des aérogels sans avoir recours à des températures ou des pressions élevées.

La dernière phase de ce processus correspond au vieillissement du gel. A ce stade malgré l’aspect visuel figé du système, les réactions chimiques ne sont pas terminées, et le réseau continue à évoluer car de nombreux sites réactionnels sont encore disponibles, et les chaînes sont encore flexibles. On appelle synérèse le rétrécissement volumique d’un gel résultant de la poursuite des réactions. La synérèse conduit également à l’expulsion d’une partie du solvant présent dans les pores. Le retrait observé pendant cette étape est d’autant plus important que la taille des pores est petite [3]. On l’observe de manière prononcée sur les gels ayant de fortes concentrations en précurseurs, donc des pores plus étroits. Ce phénomène est irréversible, il est uniquement lié à la poursuite des réactions qui réduit la taille des pores. Ce rétrécissement volumique du gel entraîne par conséquent une densification du réseau et permet un renforcement mécanique du gel.

Lorsque le volume du gel n’évolue plus, on procède au lavage de celui-ci afin d’extraire les traces de catalyseur. D’autre part, il faut s’assurer que le solvant des gels est compatible avec le procédé de séchage envisagé. Il est parfois nécessaire d’effectuer des échanges de solvant (notamment lorsque la synthèse s’est effectuée en phase aqueuse car l’eau n’est pas soluble dans le CO₂ supercritique (cf. I.1.2.3)).

1.2.3. Extraction du solvant

A ce stade de l’élaboration, le réseau solide nanostructuré est synthétisé. On dispose d’un gel qui est un milieu biphasique où le liquide occupe la majeure partie du volume (très souvent plus de 90 %). Les gels sont relativement fragiles, et de très faibles contraintes mécaniques induisent des déformations de grandes amplitudes facilement observables à l’œil nu. L’étape suivante dans l’élaboration d’un aérogel consiste donc à extraire le solvant des pores afin de le remplacer par de l’air. L’extraction totale du solvant est envisageable car au sein d’un gel, les pores sont généralement totalement interconnectés et débouchent à la surface (porosité ouverte). L’essentiel lors du séchage d’un gel est de réduire au minimum les modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide. Lors du séchage de gels nanostructurés il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

✓ *Contraintes Capillaires*

Si on considère un séchage conventionnel, le solvant s’évapore du gel à partir de la surface. Rapidement, le liquide recouvrant les pores disparaît et à son tour celui contenu dans les pores commence à s’évaporer. Ce phénomène génère un ménisque à l’interface liquide-vapeur. On peut illustrer cette interface pour un pore idéal de géométrie cylindrique où le ménisque devient hémisphérique (Figure I-4). La courbure indique que le liquide se trouve dans un état de tension, ce qui se traduit également par une contrainte de compression sur le solide.

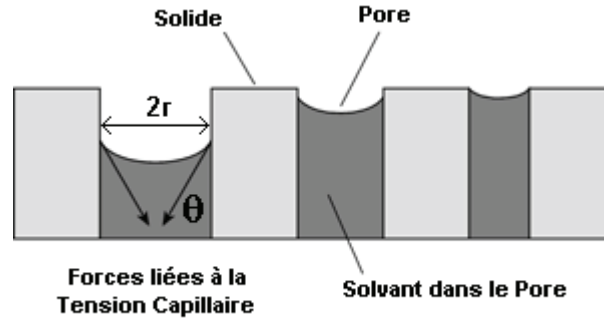


Figure I-4: Interface liquide-vapeur pour un pore cylindrique [5]

La tension capillaire (P_c) exercée par le ménisque d’interface sur le réseau solide est fonction de la tension de surface du liquide γ_{LV} ($N \cdot m^{-1}$) et du rayon de courbure du ménisque R_c (m) suivant la loi de Laplace (Equation I-9):

$$P_c = - \frac{2\gamma_{LV}}{R_c} \quad \text{Equation I-9}$$

Le signe négatif indique que la tension capillaire s’exerce dans le sens opposé au rayon de courbure du ménisque. Cette contrainte devient maximale lorsque le rayon de courbure R_c est minimal, il est alors relié au rayon du pore r (m) par la relation I-10 où θ (rad) est l’angle de contact solide–liquide au niveau de la paroi.

$$R_c = \frac{r}{\cos\theta} \quad \text{Equation I-10}$$

Il est ainsi possible de relier la tension capillaire maximale avec le rayon du pore (Equation I-11).

$$P_{c \max} = - \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r} \quad \text{Equation I-11}$$

En considérant que l’angle de mouillage est nul ($\theta = 0$, $\cos(\theta) = 1$) [24], on obtient une équation simplifiée de la tension capillaire maximale. Quelques valeurs de tensions capillaires maximales, calculées avec cette hypothèse sont données au tableau I-1 pour 3 solvants différents, en fonction de la taille des pores, afin d’illustrer l’influence de la nature du solvant et des caractéristiques du réseau poreux.

	γ_{LV} [25] ($10^{-3} N \cdot m^{-1}$)	$P_{c \max}$ (MPa) $d_p = 10 \text{ nm}$	$P_{c \max}$ (MPa) $d_p = 100 \text{ nm}$	$P_{c \max}$ (MPa) $d_p = 1 \mu m$
Acétone	23	9,4	0,9	0,09
Eau	72	28,8	2,9	0,29
Isopropanol	21	8,4	0,8	0,08

Tableau I-1: Valeurs des tensions capillaires maximales d’un pore cylindrique de diamètre d_p ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Les contraintes atteintes avec ce modèle simplifié peuvent être considérables. Elles varient très largement en fonction de la nature du solvant et de la taille des pores. Au sein d’un gel, il existe une DTP donc les tensions capillaires ne sont pas uniformes. Cependant, si on considère que l’aérogel est essentiellement mésoporeux et microporeux, on se rend compte que les contraintes mécaniques liées au séchage par évaporation du solvant de synthèse risque d’entraîner une densification et une fracturation du réseau solide [26]. Pour un gel nanostructuré ayant été synthétisé dans un solvant adéquat et dont la texture est créée lors de la gélification, le moyen classique de diminuer les forces capillaires consiste à abaisser l’énergie interfaciale du ménisque [27].

✓ *Extraction à l’aide d’un fluide en conditions supercritiques*

Le principe du séchage supercritique a été exposé initialement par Kistler [7] et a permis l’obtention des premiers matériaux de type aérogels. Il consiste à annuler les tensions capillaires résultant de l’apparition du ménisque liquide-vapeur en opérant le séchage dans un milieu monophasique aux conditions supercritiques du solvant [27,28]. Un fluide supercritique est un fluide ayant été chauffé et comprimé au-delà de sa température critique (notée T_c) et sa pression critique (notée P_c). En effet, lors de l’augmentation en température et pression, la tension superficielle décroît et s’annule lorsqu’il y a apparition du milieu monophasique typique de l’état supercritique.

Le principe de ce séchage est donc d’amener le liquide présent dans les gels dans son état supercritique, puis d’éviter de recondenser lors de la dépressurisation afin de transformer directement le fluide supercritique en vapeur (dépressurisation isotherme de (1) à (2) sur la figure I-5). En l’absence de contraintes mécaniques, la texture des gels ne sera pas modifiée par le séchage [29,30]. En fonction des fluides, les conditions supercritiques sont plus ou moins difficiles à atteindre. Les solvants organiques ont des températures critiques élevées (généralement supérieures à 200 °C) ce qui pose des problèmes en terme d’installation et de sécurité surtout si ces solvants sont inflammables [5].

Une alternative à ce procédé a été rapidement développée. Elle consiste à réaliser un séchage supercritique dit indirect, à l’aide d’un solvant différent de celui utilisé pour la synthèse des gels.

Le dioxyde de carbone (CO_2) a été choisi en raison de ses nombreux avantages d’utilisation. D’une part, il présente un point critique facilement accessible expérimentalement ($T_c = 31,4\text{ °C}$ et $P_c = 7,4\text{ MPa}$). D’autre part, le fluide CO_2 supercritique est un bon solvant, aprotique et polaire, capable de solubiliser la plupart des solvants organiques [31], peu onéreux et non inflammable. Il présente une grande inertie chimique et une faible viscosité (comparable à celle d’un gaz) ce qui lui permet de diffuser rapidement au sein des nanopores. Sa faible température critique permet d’éviter dans la plupart des cas une éventuelle dégradation thermique du matériau et rend le procédé plus accessible et moins dangereux.

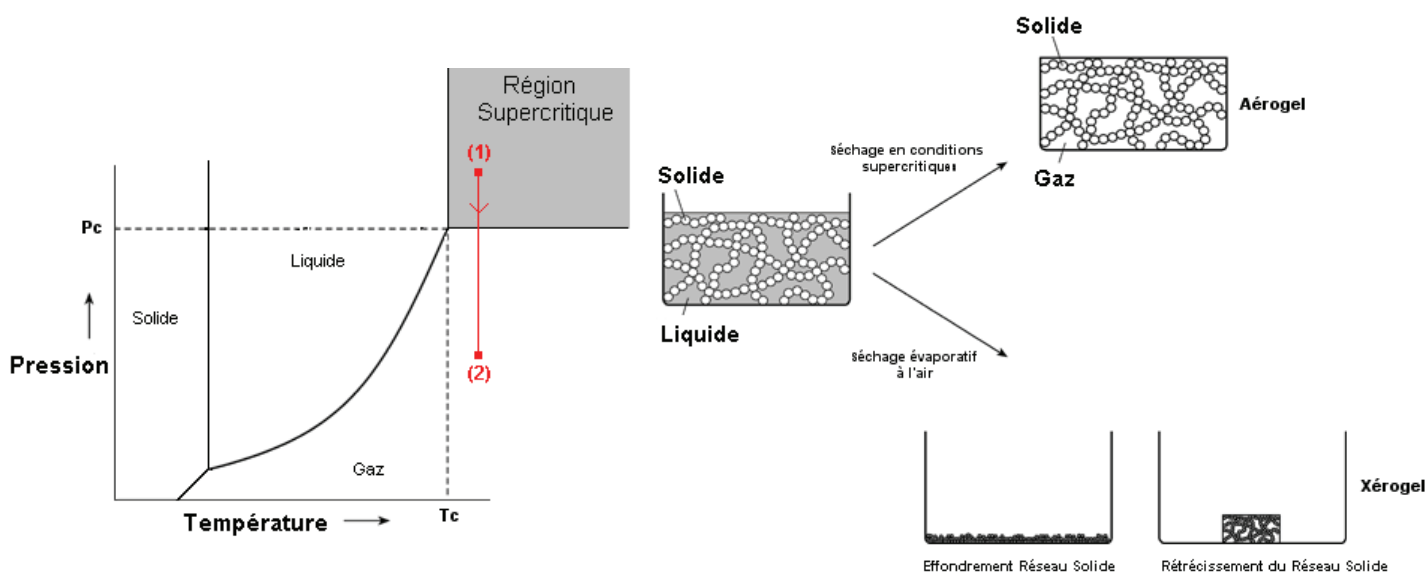


Figure I-5: Principe du séchage en conditions supercritiques [4]

Le principe de ce type de séchage est légèrement différent du précédent. Il s’agit de substituer progressivement le solvant du gel par du CO₂ supercritique. Le système évolue donc d’un état constitué d’un corps pur (le solvant initial du gel) à celui d’un mélange solvant-CO₂ supercritique, pour finir par du CO₂ pur. Pour chacun des états, il faut s’assurer que le milieu reste monophasique afin d’éviter tout phénomène capillaire dû à l’apparition d’une interface liquide/gaz au sein des pores. Il s’agit donc de situer le point critique du mélange et de connaître le diagramme de phase entre le solvant à extraire et le CO₂. Une phase de « lavage » dynamique à l’aide de CO₂ supercritique permet d’avoir du CO₂ supercritique pauvre en solvant à extraire autour du gel. C’est le solvant présent dans les plus petits pores qui est le plus long à extraire, à cause des limitations diffusionnelles [189]. L’étape de dépressurisation est identique au procédé précédent. Il s’agit ici de passer directement en phase vapeur. Il est également nécessaire de réaliser cette étape lentement (2 à 6 bars par heures) afin d’éviter des différences de pressions locales trop importantes qui risqueraient d’altérer le réseau poreux (fissures) [32,33]. En effet, un aérogel est la plupart du temps peu perméable à cause des interconnexions importantes du réseau et des diamètres de pores.

Dans la suite de ce paragraphe, des systèmes chimiques « classiques » aboutissant à des aérogels seront décrits, d’une part, le système inorganique de référence, à base de silice et d’autre part des systèmes basés sur des formulations organiques (résorcinol - formaldéhyde, polyuréthanes).

1.3. Les aérogels de silice

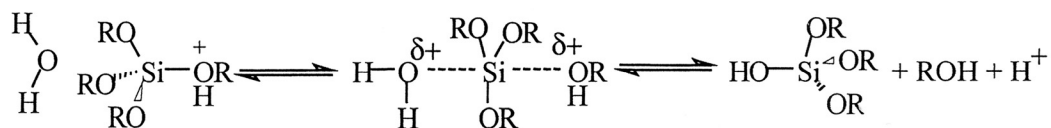
Les gels minéraux ont fait l’objet de nombreuses études depuis le développement récent des procédés sol-gel [34]. Ils sont tous obtenus par des réactions en phase liquide à partir d’un précurseur ionique ou covalent (le plus souvent un oxyde métallique). La gélification est gouvernée en général par deux réactions principales : l’hydrolyse et la polycondensation [5,35]. Les aérogels de silice sont issus du séchage de gels de silice obtenus par cette voie. Ils sont considérés comme les aérogels inorganiques de référence. De très nombreuses études ont été menées à ce jour sur leur élaboration et sur l’optimisation de leurs propriétés. Ils sont déjà utilisés dans de nombreuses niches applicatives (super-isolation thermique ou capture de particules dans le domaine aérospatial par exemple). On est aujourd’hui au stade préindustriel de leur production [36,37].

1.3.1. Synthèse

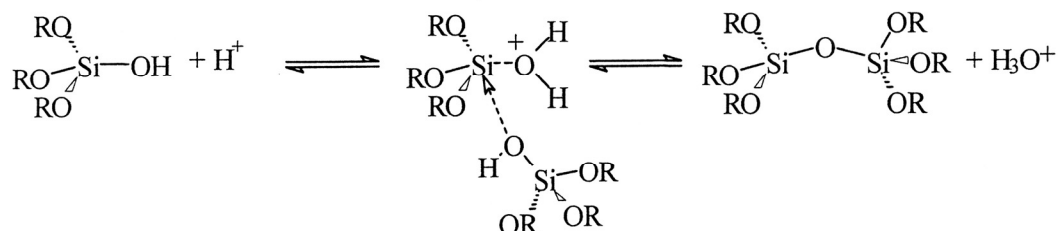
L’élaboration des gels inorganiques est donc réalisée à partir de précurseurs qui ont pour but d’amener le métal (ici le silicium). Les premières préparations des gels de silice furent réalisées en phase aqueuse à partir de cations métalliques, tels que ceux des silicates de sodium (Na₂SiO₃), qui se condensent entre eux en présence d’acide chlorhydrique HCl [7]. Ce mode d’élaboration nécessite cependant de nombreuses étapes d’échange de solvant avant le séchage supercritique. Elles furent donc rapidement abandonnées au profit de synthèses impliquant des précurseurs de type alkoxyde (organométallique) en milieu alcoolique.

Les monomères organométalliques les plus utilisés pour parvenir aux gels de silice sont les alcoxysilanes de formule brute Si(OR)₄, où R est un groupement alkyle [3]. Les deux plus utilisés sont le TMOS (tétraméthoxysilane) et le TEOS (tétraéthoxysilane). La chaîne carbonée utilisée contient rarement plus de deux carbones car au-delà, les problèmes d’encombrements stériques ralentissent notablement les cinétiques d’hydrolyse et de condensation. De plus, en raison du dégagement de méthanol (toxique) lors de la condensation, le TMOS est de moins en moins utilisé. Le solvant employé est généralement un alcool parent de l’alkoxyde métallique afin d’éviter les réactions de transestérification qui se manifestent par une substitution des groupements alcoolates de l’alkoxyde par les groupements alcoolates du solvant. L’eau est utilisée en tant que réactif, elle réagit sur le précurseur afin de l’hydrolyser et de former ainsi une espèce intermédiaire susceptible de polycondenser et donc de former le réseau. L’emploi d’un catalyseur est obligatoire pour permettre la gélification. Sa nature et la quantité introduite ont un impact direct sur l’agrégation du réseau et donc sur la texture finale des aérogels. Pour les gels de silice, il convient de distinguer deux mécanismes catalytiques différents, l’un en milieu acide et l’autre en milieu basique. Le mécanisme réactionnel donné ci-dessous avec le TEOS est représentatif d’une catalyse acide. Il se compose classiquement de deux étapes.

1/ *Hydrolyse acide* de l’alcoxyde métallique selon une substitution nucléophile, qui permet la création de groupements silanols (Si-OH):



2/ *Condensation* des espèces intermédiaires entre elles et formation des ponts siloxanes (Si-O-Si):



Le protocole de cette synthèse fait intervenir plusieurs paramètres chimiques qui influencent notablement les phénomènes d’agrégation et permettent de contrôler la texture du gel:

- La *concentration en précurseur* (alkoxyde) permet de fixer la densité finale de l’aérogel.
- Le *rapport molaire entre le précurseur et le réactif* (eau) influence le taux de réticulation.
- La *nature du solvant* influence les cinétiques des réactions.
- Les *catalyseurs* agissent aussi bien sur la cinétique de gélification que sur la texture du gel. Ils imposent le pH et apportent un contre-ion qui active plus ou moins le silicium.

Le pH fixé par le catalyseur joue un rôle primordial. A pH < 5, la cinétique d’hydrolyse est prépondérante devant celle de la condensation, les espèces sont complètement hydrolysées (4 groupes silanols) avant que ne commence la polycondensation. La structure obtenue est dite de type polymérique avec une agrégation de type amas-amas. A pH > 7, la polymérisation est de type monomère-amas, les particules s’agglomèrent entre elles, la structure est dite colloïdale (Figure I-6). Entre les deux pH, il s’agit de structures intermédiaires.

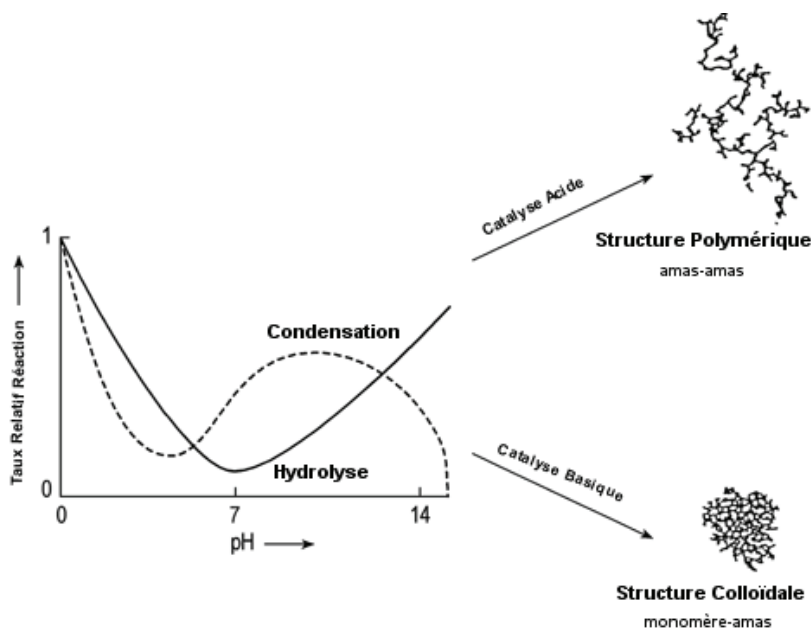


Figure I-6: Influence du pH sur les phénomènes d’agrégation lors de la synthèse des gels de silice [4]

D’autre part, le rôle du contre-ion est également important en terme de temps de gélification [38]. Par exemple, l’ion fluorure (F^-) apporté par le catalyseur HF permet de réduire la cinétique moyenne de gélification d’un facteur 10 par rapport aux contre-ions tels que (Cl^-) apporté par HCl. En effet, l’ion F^- active le silicium en augmentant sa coordinence de 4 à 5, ce qui affaiblit la liaison Si-OR qui peut ainsi se rompre plus facilement lors des attaques nucléophiles de la polycondensation. Un temps de gélification d’une dizaine de minutes est typique d’une catalyse par l’acide fluorhydrique.

1.3.2. Propriétés structurales

Parmi les matériaux de type aérogels, ceux de silice sont les plus connus et ont fait l’objet de nombreuses caractérisations structurales et applicatives (notamment thermiques). Le tableau I-2 résume les principales propriétés de ces matériaux nanostructurés. Elles dépendent grandement des conditions d’élaboration (intervalles de valeurs).

Propriétés	Valeurs	Remarques
Aspect	transparent	Très fragile
Densité (ρ_b)	0,003 à 0,5 g.cm ⁻³	Dépend des conditions de synthèse. Silice vitreuse à 2,2 g.cm ⁻³
Diamètre des pores	10 à 40 nm	Dépend des conditions de synthèse mais distribution poreuse assez large
Diamètre des particules	1 à 300 nm	Dépend des conditions de synthèse
Volume spécifique poreux	1 à 7 cm ³ .g ⁻¹	Dépend des conditions de synthèse
Surface spécifique (S_{BET})	300 à 1200 m ² .g ⁻¹	Dépend principalement de la taille des particules donc des conditions de synthèse
Module de Young (E)	0,01 à 100 MPa	En général autour de 1 MPa
Perméabilité	10-100 nm ²	Valeur faible due au réseau nanoporeux

Tableau I-2: Propriétés structurales des aérogels de silice [4,6,40,41,42,43,191]

1.4. Les aérogels organiques

Les premiers systèmes organiques furent obtenus par séchage supercritique sous propane de gels de nitrocellulose dès 1932 [7]. Dans les années 1990, les aérogels organiques pyrolysables ont suscité un important regain d’intérêt (notamment les matériaux phénoliques). On les considère désormais comme des précurseurs de nouvelles formes de carbones nanostructurés (usuellement appelés aérogels de carbone). Plus récemment, des formulations organiques basées sur la chimie des polyuréthanes ont été développées et sont envisagées pour des applications comme l’isolation thermique.

1.4.1. Les aérogels à base de résorcinol – formaldéhyde

Ce sont les aérogels organiques les plus courants. Ils furent initialement développés par Pekala [44-47]. Ils seront notés aérogels RF dans la suite de ce document. Ils sont également les principaux précurseurs utilisés pour l’obtention des aérogels de carbone. Dans cette partie, le principe de la synthèse chimique sol-gel du réseau et les principales propriétés structurales de ces aérogels sont décrites.

✓ Synthèses chimiques

Les gels sont obtenus par polycondensation en milieu aqueux du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) en présence de formaldéhyde. Le résorcinol est une molécule difonctionnelle dont les positions réactives (plus forte densité électronique) se situent sur les carbones 2, 4 et 6 du noyau aromatique. Le formaldéhyde est un carbonyle (caractère électrophile du carbone central) qui permet de relier deux noyaux aromatiques entre eux par des ponts méthylènes ou diméthylène-éther. La réaction du résorcinol avec le formaldéhyde s’effectue classiquement [44,45] avec un rapport molaire 1:2 (1 mole de résorcinol

pour 2 moles de formaldéhyde) en présence de carbonate de sodium (Na_2CO_3) utilisé comme catalyseur basique. Un schéma réactionnel permettant la synthèse du réseau organique est donné en figure I-7.

Le protocole mis en place par Pekala pour cette synthèse consiste à mélanger le précurseur (résorcinol), le réactif (formaldéhyde) et le catalyseur (Na_2CO_3) dans le solvant (eau ou acétone) et à placer la solution obtenue dans une étuve, généralement à des températures voisines de 50°C afin de permettre la réaction. Le temps de gélification ainsi que la structure finale de l’aérogel préparé sont très largement dépendants des différents paramètres chimiques de cette synthèse:

- *Taux de catalyseur* (rapport molaire résorcinol/ Na_2CO_3) qui peut varier de 10 à 500 (souvent noté R/C dans la littérature, R pour résorcinol et C pour catalyseur).
- *Rapport molaire Précurseur/ Réactif*, en général fixé à 2.
- *pH* (fixé par la quantité de catalyseur car Na_2CO_3 est une base faible en solution aqueuse).
- *Nature du solvant* (eau ou acétone).

Un échange de solvant est nécessaire lorsque la synthèse s’effectue en phase aqueuse car l’eau n’est pas soluble dans le CO_2 supercritique. Il est généralement réalisé avec un alcool (typiquement de l’isopropanol) suivi de nombreux lavages afin d’éliminer les traces d’eau qui peuvent perturber l’extraction.

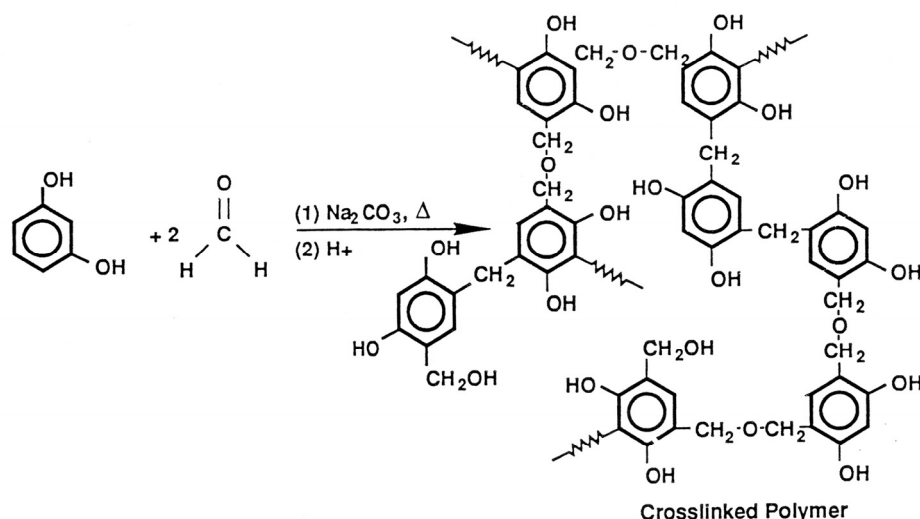


Figure I-7: Schématisation de la polymérisation du résorcinol avec le formaldéhyde [44,45].

✓ Propriétés structurales

Les propriétés finales des aérogels organiques de résorcinol-formaldéhyde sont récapitulées au tableau I-3. Elles dépendent grandement des conditions d’élaboration (intervalles de valeurs).

Propriétés	Valeurs
Aspect	Rouge foncé, transparent
Densité (ρ_b)	0,03 à $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$
Diamètre particules solides	3 à 20 nm
Taille moyenne des pores	inférieure à 60 nm
Volume spécifique poreux	$0,5 \text{ à } 5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
Surface spécifique (S_{BET})	$350 \text{ à } 900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Densité du squelette solide (ρ_s)	$1,34 \text{ g.cm}^{-3}$

Tableau I-3: Principales propriétés structurales des aérogels de résorcinol-formaldéhyde [4,6,44,46]

1.4.2. Les aérogels de polyuréthane

Ce type d’aérogel a été développé initialement par Biesmans et al. [48]. Les réseaux tridimensionnels synthétisés sont également préparés par voie sol-gel. Ces matériaux organiques nanostructurés ont été développés essentiellement pour des applications thermiques [49,50].

✓ Synthèses chimiques

Les réactions chimiques mises en œuvre pour la formation du réseau nanostructuré sont semblables à celles utilisées pour l’élaboration des polyuréthanes [51,52]. Les précurseurs utilisés sont des polyols (souvent d’origine naturelle tels que le pentaérythritol ou encore le saccharose [48-50]). L’agent réactif permettant le pontage entre les molécules de précurseur est un isocyanate polyfonctionnel. Les solvants utilisés sont organiques (typiquement du diméthylsulfoxyde noté DMSO). L’emploi d’un catalyseur est obligatoire afin d’activer les sites chimiques de la réaction et permettre la gélification. Deux grandes familles de catalyseurs sont usuellement employées dans les réactions chimiques de formation des liaisons uréthanes [52,53] : les sels métalliques et les amines tertiaires. Le bilan réactionnel simplifié permettant la polymérisation par pontage des molécules de précurseurs (polyols) par les molécules de réactifs (polyisocyanates), grâce aux liaisons uréthanes, est le suivant :

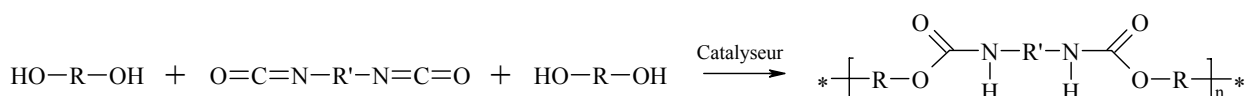


Figure I-8: Bilan réactionnel de la polymérisation pour l’élaboration des gels de polyuréthanes à partir de polyols et d’isocyanates bi-fonctionnels

Les cinétiques de réactions pour la formation de la liaison uréthane diffèrent selon la nature du catalyseur employé. Dans tous les cas, il s’agit de polymérisation dite par étapes. Les mécanismes réactionnels associés à chaque catalyseur ont fait l’objet de nombreuses études, mais ils restent à ce jour encore assez méconnus.

Pour les sels métalliques (considérés comme des acides de Lewis), il apparaît que le mécanisme réactionnel consiste en la formation d’un complexe ternaire entre le catalyseur, les groupements hydroxyles des polyols et les groupements isocyanates. Cette association a été mise en évidence récemment par une étude à l’aide de la méthode par résonance magnétique nucléaire (RMN) avec du dibutyltin dilaurate (un catalyseur à base d’étain) [54]. Ce type de complexe ternaire avait déjà été suggéré dans les années 1960 [55-57] après l’observation d’association entre le catalyseur et les hydroxyles et entre le catalyseur et les isocyanates. La réaction se produit donc certainement au niveau du complexe, d’où l’importance en terme de cinétique, des phénomènes d’encombrement stérique entre les 3 espèces.

Pour les amines tertiaires (considérées comme des bases de Lewis), les premiers mécanismes réactionnels furent proposés par Baker et al. [58,59]. Ils suggèrent en fait deux voies réactionnelles pour la formation de la liaison uréthane. La première consiste en une étape de formation d’un complexe entre l’isocyanate et l’amine suivie de l’attaque de l’alcool sur ce complexe. Ce mécanisme fut confirmé après une étude cinétique et isotopique [60]. Le deuxième mécanisme est basé sur la formation d’un complexe entre l’amine et le groupement hydroxyle, suivi de la réaction de ce complexe avec l’isocyanate, confirmé également par des études cinétiques quelques années plus tard [61].

Quel que soit le mécanisme, des corrélations en terme de cinétique apparaissent lors de l’utilisation des catalyseurs aminés. La basicité (pKa) et la gêne stérique autour de l’azote fonctionnel sont les principaux facteurs qui influencent l’activité catalytique de ces espèces. Plus le pKa est important (pour un même solvant), plus l’efficacité catalytique est grande [62]. Plus les doublets non liants de l’azote de l’amine sont accessibles, plus l’efficacité catalytique est grande, ce qui explique notamment la très bonne activité catalytique de la diazobicyclo[2,2,2]octane (DABCO) [62].

Le protocole de la synthèse ici aussi, consiste à mélanger le précurseur (polyol), le réactif (polyisocyanate) et le catalyseur dans un solvant commun. Ici aussi, les cinétiques de polymérisation, la texture et les propriétés des matériaux sont très variables en fonction des différents paramètres chimiques de la synthèse :

- *Concentration en précurseur* (% en solide) [49].
- *Nature du solvant (milieu réactionnel)* [50].
- *Quantité de catalyseur* [49].

✓ *Propriétés structurales*

Les principales données structurales rencontrées dans la littérature sur ce type d’aérogels sont résumées dans le tableau I-4.

Propriétés	Valeurs
Aspect	Opaque blanchâtre ou jaunâtre
Densité (ρ_b)	0,10 à 0,6 g.cm ⁻³
Diamètre des pores	10 à 30 nm
Volume spécifique poreux	0,5 à 7 cm ³ .g ⁻¹
Surface spécifique (S_{BET})	400 à 600 m ² .g ⁻¹
Densité du squelette solide (ρ_s)	1,16 à 1,43 g.cm ⁻³

Tableau I-4: Principales propriétés structurales des aérogels de polyuréthane [4,49,50]

I-2. La cellulose et l’acétate de cellulose

2.1. Introduction

Les polymères cellulosiques sont les précurseurs chimiques envisagés pour la synthèse de matériaux nanostructurés dans le cadre de cette thèse. Ils sont donc à la base du procédé de nanostructuration étudié. Ces composés ont une structure et des propriétés physico-chimiques spécifiques. L’objectif de ce paragraphe est de présenter et de résumer l’essentiel des connaissances sur ce type de précurseurs ainsi que leurs propriétés (notamment structurales et thermiques). La première partie de ce paragraphe est consacrée à une présentation générale et technique de la cellulose. La seconde partie est dédiée à la description du dérivé cellulosique synthétique utilisé dans le cadre des travaux de cette thèse: l’acétate de cellulose.

2.2. La cellulose

2.2.1. Généralités

La cellulose est le polymère d’origine naturelle le plus abondant sur terre. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. Sa production annuelle est estimée entre 10^{11} et 10^{12} tonnes [63]. Les molécules de cellulose sont présentes dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient entre 40 et 50 % en masse sèche de cellulose alors que les fibres de coton entre 85 et 95 % [64]. Les fibrilles cellulosiques assurent le soutien et la protection des parois cellulaires des végétaux. Ce polysaccharide est également biosynthétisé selon un processus différent par une bactérie: *acetobacter xylinum* [63]. On trouve aussi de la cellulose sous une forme très cristalline dans certaines algues comme la *valonia ventricosa* [63].

Dans la plupart des végétaux, les fibres cellulosiques sont combinées avec d’autres substances chimiques naturelles telles que la lignine et l’hémicellulose. Des procédés d’extraction chimique sont nécessaires afin d’isoler la cellulose avant de pouvoir l’utiliser. Le plus connu est le procédé Kraft [64] (représentant 90 % des extractions actuelles) qui utilise une solution de sulfate de soude pour isoler et produire une pâte chimique à base de cellulose. L’autre grand procédé utilise une solution à base de sulfite (SO_3^{2-}) [64]. Le bois est la principale source de cellulose avec 86 % de la pâte chimique produite. 95 % de la production mondiale de pâte chimique de cellulose (environ 10^8 t/an) est utilisée pour la fabrication de papiers et cartons. Les 5 % restants (environ 6.10^6 t/an) sont mis en œuvre par l’industrie chimique pour la fabrication des dérivés et des celluloses régénérées (viscose, rayonne).

2.2.2. Structure

✓ Structure chimique

Le nom cellulose indique qu’il s’agit d’un sucre « ose » issu de cellules. La cellulose a été isolée pour la première fois en 1838 par le français Anselme Payen qui lui donna également son nom [65]. Ce n’est que 50 ans plus tard, grâce aux travaux de Weillstater et Zechmeister que sa formule chimique fut établie [66]. La composition élémentaire massique des macromolécules de cellulose est de 49,4 % en oxygène, 44,4 % en carbone et de 6,2 % en hydrogène [64].

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d’un assemblage de molécules de glucose – unité appelée D-glucopyranose (ou anhydroglucose)- réunies par des liaisons glucosidiques dites β -1,4.

Les macromolécules de cellulose sont constituées de trois parties fondamentales (Figure I-9) décrites ci-dessous:

- Une fonction chimique réductrice en fin de chaîne (fonction aldéhyde). Ce groupement est facilement oxydable (en acide carboxylique), ce qui justifie le pouvoir réducteur de la cellulose

sur la liqueur de Fehling. Ce caractère est d’autant plus marqué que les chaînes de cellulose sont courtes, car il y a par conséquent un plus grand nombre de bouts de chaîne.

- Une unité non réductrice est située en fin de chaîne, avec des fonctions hydroxyles.
- La chaîne centrale est linéaire, elle est constituée d’unités d’anhydroglucose (motif élémentaire du polymère) qui sont dans la conformation chaise, la plus stable énergétiquement, avec les groupements hydroxyles en position équatoriale.

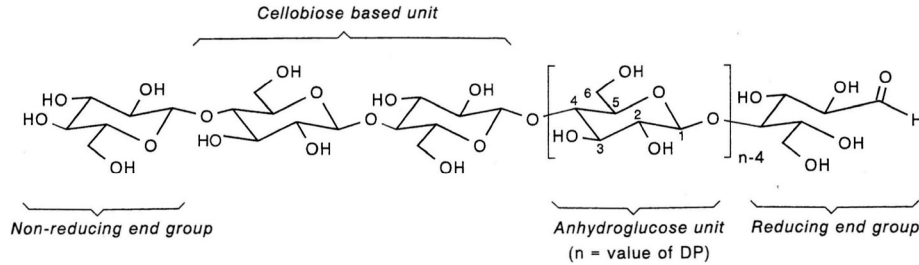


Figure I-9: Structure moléculaire de la cellulose [66]

La masse molaire de la chaîne de cellulose varie beaucoup (entre $1,5 \cdot 10^4$ et $2,5 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹) en fonction de l’origine du végétal et du traitement d’extraction utilisé. Elle est caractérisée par le degré de polymérisation, noté DP. Celui-ci exprime le nombre de monomère présent dans la chaîne de cellulose. La masse molaire du motif élémentaire de la cellulose (anhydroglucose) est de 162,1 g.mol⁻¹. La cellulose issue de sources végétales est constituée d’un mélange de macromolécules avec différentes longueurs de chaîne (polymoléculaire). Cette distribution en masse du polymère (Figure I-10) est en général unimodale ou bimodale pour la cellulose [66].

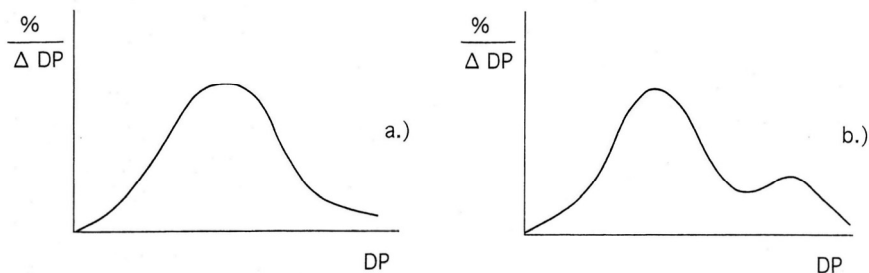


Figure I-10: Distribution des longueurs de chaîne dans un polymère (a) unimodale (b) bimodale [66]

Différentes grandeurs caractéristiques classiques permettent de définir les longueurs de chaînes moyennes des polymères. Pour une population de $n = \sum_i n_i$ polymères, n_i correspondant au nombre de polymères

avec une masse molaire égale à (M_i). (M_n) est la masse moléculaire moyenne en nombre définie par

$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{n}$ et DP_n correspond au degré de polymérisation moyen en nombre. (M_w) est la masse

moléculaire moyenne en masse définie par $M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$ et DP_w correspond au degré de polymérisation moyen en masse.

Les techniques de diffusion de la lumière et de sédimentation permettent de déterminer le couple (M_w , DP_w), alors que les techniques par osmométrie donnent le couple (M_n , DP_n) [66,67].

La technique de chromatographie sur gel perméable (encore appelée chromatographie d’exclusion stérique) plus exhaustive, permet d’obtenir les deux masses molaires moyennes [68].

En pratique, on utilise souvent la méthode de viscosité intrinsèque d’une solution cellulosique pour évaluer la longueur moyenne des chaînes. La viscosité est intimement liée à l’intensité des forces de cohésion entre les molécules. Plus le poids moléculaire est élevé (chaînes longues), plus les forces de cohésion sont grandes. Il en résulte une plus grande résistance à l’écoulement. En conséquence, la viscosité intrinsèque de la solution cellulosique est directement proportionnelle à la longueur moyenne des chaînes [66]. On définit M_v comme la masse molaire moyenne viscosimétrique déterminée par cette méthode (et DP_v le degré de polymérisation moyen correspondant). Pour la cellulose et ses dérivés, M_v est généralement très proche de M_w [66].

La distribution en masses du polymère dans son état naturel est difficile à déterminer car il faut solubiliser la cellulose dans un solvant approprié pour pouvoir mesurer son DP_v , or ce procédé peut modifier plus ou moins la structure. On peut cependant donner des intervalles de DP_v pour différentes sources de cellulose classiques (Tableau I-5).

Source	DP_v
Cellulose de l'algue valonia	20000-26000
Coton natif	jusqu'à 12000
Cellulose bactérienne	2000-2700
Cellulose issue du bois	600-1200
Cellulose régénérée (fibre de viscose,...)	250-500
Poudre de cellulose (issue d'une dégradation hydrolytique ou mécanique)	100-200

Tableau I-5: Gamme de DP_v de différentes sources de celluloses [63,66]

La cellulose à l’état solide est un polymère semi-cristallin. En effet, les régions cristallines (où les molécules cellulosiques présentent un parallélisme quasi parfait) alternent avec des zones amorphes où le degré d’organisation est faible. En raison de la présence de nombreux groupements hydroxyles (-OH), la chaîne de cellulose a une grande tendance à former des ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires (Figure I-11) relient les atomes O6-H avec O2 et les atomes O3-H avec O5. Les liaisons intermoléculaires permettent de donner une forte cohésion entre les différentes chaînes de cellulose qui sont la plupart du temps orientées dans la même direction.

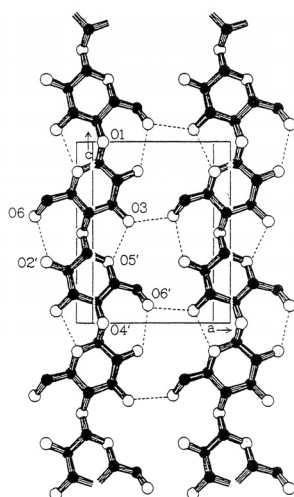


Figure I-11: Interactions intra et intermoléculaires les plus probables de la cellulose par liaisons hydrogènes [66,69]

✓ *Structure supramoléculaire*

L’existence de nombreuses liaisons hydrogène intra/intermoléculaires est responsable de la formation de structures dites supramoléculaires. Cette structure naturelle de la cellulose consiste en des microfibrilles (composées de 30 à 40 chaînes de cellulose), dont les agrégations forment des fibrilles puis des fibres rigides et résistantes qui apportent notamment la résistance aux végétaux (Figure I-12).

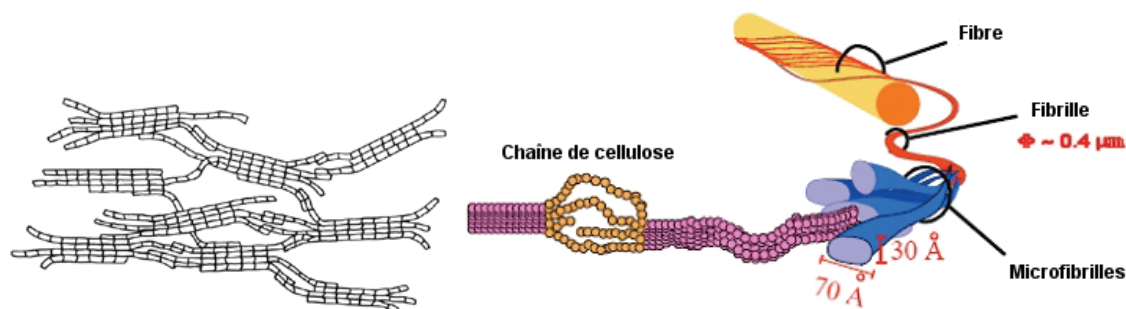


Figure I-12: Structure Fibrillaire des chaînes de cellulose [63,64]

Le terme cellulose I [63,70] est employé pour désigner le polymère naturel tel qu’il se trouve dans la plante (coton, bois). Il a été démontré en 1984 [70] qu’il existe 2 allomorphes différents I_α et I_β pour la cellulose I. I_α correspond à une maille triclinique alors que I_β correspond à une maille monoclinique. A la fois le taux de cristallinité (entre 10 et 60 % [66]) et les proportions de ces phases cristallines sont très variables selon l’origine de la cellulose. Les végétaux (bois, coton) sont constitués principalement de I_β , alors que les bactéries et les algues produisent essentiellement l’allomorphe I_α . I_β est plus stable thermodynamiquement que I_α , c’est pourquoi la transformation cristalline de la phase I_α vers la phase I_β est irréversible.

L’appellation cellulose II [66,71] est utilisée pour identifier toute cellulose dont la structure a été modifiée. Cette modification peut-être le résultat d’un gonflement des microfibrilles par l’action de la soude caustique ou de tout autre réactif possédant un pouvoir analogue. C’est le cas des celluloses régénérées. Le passage à la cellulose II entraîne des modifications irréversibles notables des paramètres cristallins (Figure I-13).

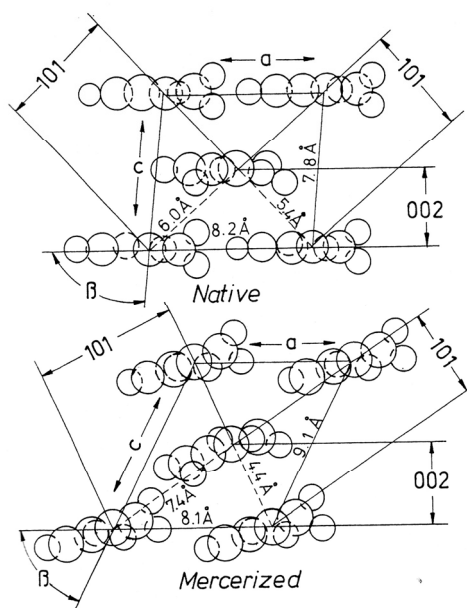


Figure I-13: Structure cristalline de la cellulose I (native) et de la cellulose II [66]

2.2.3. Propriétés

✓ Propriétés chimiques

On dit qu’il y a gonflement lorsqu’une substance solide augmente de volume au contact d’un liquide, tout en conservant son homogénéité. Il en résulte une cohésion moléculaire réduite et une plus grande flexibilité de la substance solide. On observe ce phénomène uniquement lorsque les 2 corps (solide et liquide) possèdent une certaine affinité l’un pour l’autre. La cellulose, qui possède un caractère polaire dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles, aura de l’affinité uniquement pour les solvants ou liquides polaires [72]. On distingue deux types de gonflement pour la cellulose. Le premier, dit intercrystallin, correspond à la pénétration de l’agent chimique dans les parties amorphes, qui sont les plus accessibles. Le second, dit intracrystallin consiste en la pénétration de l’agent dans les zones cristallines. Celles-ci résistent mieux à la pénétration des solvants ou des réactifs car elles sont plus serrées et mieux ordonnées. Ce second processus est le plus difficile, il nécessite un agent chimique avec des caractéristiques spéciales. La dissolution des chaînes cellulosiques est uniquement possible si le solvant peut former des complexes avec les groupements hydroxyles de la cellulose, scindant ainsi les liens hydrogènes intermoléculaires. Les molécules de cellulose se détachent alors les unes des autres pour s’attacher au solvant. Les solvants les plus connus de la cellulose sont listés dans le tableau I-6.

Nature Chimique du solvant	Comportement de la Cellulose
Liquide non polaire (hydrocarbure par exemple)	Aucun effet de gonflement
Eau	Gonflement des zones amorphes uniquement
Soude Caustique (NaOH à 18% _{massique} en général)	Gonflement des zones amorphes et cristallines. Phénomène dit de mercérisation qui rend la cellulose beaucoup plus réactive, passage de Cellulose I à II [66]
Soude Caustique (NaOH à 7-10% _{massique}) à froid avec agitation	Dissolution aqueuse des celluloses de faibles DPn, w, v [73,74].
<i>Solutions aqueuses de complexes métalliques :</i>	
- Cupriéthylènediamine (Cuene)	Ces 4 sels métalliques solvant les chaînes en formant un complexe avec les groupements hydroxyles de la cellulose.
- Hydroxyde de cuprammonium (Cuoxam)	Ce sont des solvants aqueux directs, même pour des hauts DPn, w, v [64,66].
- Cadmnium éthylènediamine (Cadoxen)	Problèmes de toxicités.
- Complexe fer (III)/acide tartarique (FeTNa)	
<i>Solvants organiques :</i>	
- Chlorure de Lithium (LiCl) / Diméthylacetamide (DMA)	Solvants organiques directs de la cellulose [75,76]
- N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMMO)	

Tableau I-6: Comportement des chaînes de cellulose en fonction du solvant

Les réactions de la cellulose sont essentiellement celles caractéristiques des alcools. Chaque unité structurale du polymère porte trois groupements hydroxyles (Figure I-9) : deux d’entre eux sont de type secondaire (O2-H et O3-H), l’autre de type primaire (O6-H). La réactivité de ces fonctions diffère selon la nature de la réaction envisagée. Par exemple, dans le cas d’une réaction d’éthérification, le O2-H est le plus réactif, suivi du O3-H. Pour une réaction d’estérification, l’hydroxyle primaire O6-H démontre la plus grande activité.

Cependant, ce comportement chimique se distingue de celui d’un polyalcool ordinaire (tel que le pentaérythritol par exemple). D’une part, la cellulose étant une macromolécule, il y a souvent une gêne stérique entre les fonctions hydroxyles et les réactifs. D’autre part, l’existence de zones amorphes (facilement accessibles) et de zones cristallines (peu réactives) affecte grandement la réactivité. En conséquence, il est souvent nécessaire de soumettre la cellulose à un prétraitement afin de modifier sa structure cristalline et la rendre plus réactive. C’est le cas de la mercérisation [66], au cours de laquelle l’utilisation de la soude caustique permet de gonfler les zones cristallines. Ainsi, la cellulose I devient

cellulose II et on améliore grandement sa réactivité. Cette méthode est largement utilisée dans le procédé viscosé où elle permet de préparer le xanthate de cellulose (dérivé cellulosique) à partir de cellulose alcaline activée et de bisulfure de carbone.

On évalue la réactivité de la cellulose par le degré de substitution (DS) atteint au cours d’une réaction quelconque. En effet, cette valeur indique le nombre moyen de groupement hydroxyles substitués par unité structurale, le maximum étant de 3. Ce sont grâce à diverses réactions chimiques de substitution des fonctions hydroxyles que l’on prépare les dérivés cellulosiques. Un des plus connus d’entre eux, l’acétate de cellulose est préparé selon une réaction d’estérification (cf. I.2.3).

Les chaînes de cellulose peuvent également subir des hydrolyses acides (en présence de HCl ou H₂SO₄) [72]. Ces dégradations catalysées par les protons impliquent la rupture des liaisons glycosidiques. Ce processus donne lieu à un raccourcissement de la chaîne (diminution du DP) et la formation de fonctions réductrices. On peut produire dans certains cas (H₂SO₄ concentré à chaud) du glucose si l’hydrolyse acide arrive à son terme.

✓ Propriétés structurales

La densité de la cellulose est classiquement comprise entre 1,50 et 1,55 g.cm⁻³ (on atteint 1,63 g.cm⁻³ pour la forme cristalline la plus compacte) [66]. Différents types de cellulose ont fait l’objet de caractérisations structurales plus approfondies afin de déterminer à la fois leur porosité mais également les surfaces d’échange développées. Ces résultats issus de la bibliographie sont résumés dans le tableau I-7.

Type	Surface Spécifique (S _{BET}) en m ² .g ⁻¹ [77]	Surface Spécifique (SAXS) en m ² .g ⁻¹ [78,79]	Volume Poreux (V _{Hg}) en cm ³ .g ⁻¹ [66]
Coton	0,60 - 0,72	5,3 - 6,0	0,132
Pulpe obtenue par le procédé sulfite	0,35	1,7 - 3,2	0,072
Poudre de cellulose	-	5,2	-
Poudre de cellulose mercérisée	-	15,8	-
Fibre de viscose	0,3 - 0,4	-	0,091

Tableau I-7: Propriétés structurales de différentes chaînes cellulosiques

Ces valeurs obtenues sur différents types de cellulose permettent de mettre en évidence une porosité faible ainsi que des surfaces spécifiques basses. Ce constat est vrai à la fois pour la cellulose dans son état naturel (coton) ou bien après un traitement d’extraction (pulpe sulfite) que pour de la cellulose régénérée (fibre de viscose).

✓ Propriétés thermiques

Un récapitulatif de différentes propriétés thermiques de la cellulose est donné au tableau I-8.

Propriété	Intervalle de valeurs
Température de début de dégradation (°C)	200 - 250°C
Chaleur Spécifique Cp (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	1,32 à 1,78 (à 293 K)
Conductivité Thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,071 (coton)

Tableau I-8: Propriétés thermiques de la cellulose [66]

La cellulose est considérée comme un polymère relativement stable thermiquement car elle conserve sa structure et ses propriétés mécaniques jusqu’à des températures de 200 °C. La cellulose ne possède pas de température de fusion (elle est non fusible). En revanche, elle est le siège de réactions de décomposition importantes pour des températures entre 250 et 350 °C.

2.3. L'acétate de cellulose

2.3.1. Généralités

Parmi les dérivés cellulotiques synthétiques, l'acétate de cellulose est celui ayant la plus grande importance applicative et commerciale. Schützenberger a le premier mis au point ce dérivé en 1865 en faisant réagir de l'anhydride acétique sur de la cellulose de coton chauffée dans un tube fermé à 180 °C [80]. Son exploitation commerciale débuta au XX^{ème} siècle, une fois que le procédé d'élaboration fut amélioré. Ce composé est utilisé dans de nombreux domaines, notamment pour la fabrication de fibres (pour les textiles comme la Célanèse® ou de filtres pour cigarettes comme la filter tow® de Rhodia), de films (membranes de filtration) mais également de matières plastiques (thermoplastiques pour moulage). Sa production annuelle est d'environ 10⁶ t [81,82].

2.3.2. Elaboration et composition chimique

Les acétates de cellulose sont des esters organiques de cellulose (Figure I-14). Leur structure chimique dérive de celle de la cellulose, les groupements hydroxyles ayant été substitués (en totalité ou en partie) par des groupements acétates. Dans le procédé d'estérification de la cellulose, on accorde une grande importance au degré de substitution en acétyle (noté DS_{acétyle} qui représente aussi la teneur massique en groupements acétyle). Celui-ci est compris entre 0 et 3. Sa valeur est fondamentale car les propriétés physico-chimiques du polymère résultant en dépendent (cf. I.2.3.3).

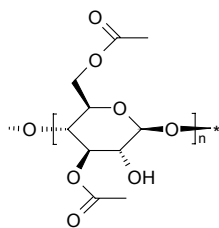


Figure I-14: Composition chimique des acétates de cellulose [81]

L'estérification de la cellulose au moyen des anhydrides d'acide est la méthode la plus répandue pour la production d'acétate de cellulose. Le procédé de fabrication d'un diacétate cellulosique est illustré en figure I-15.

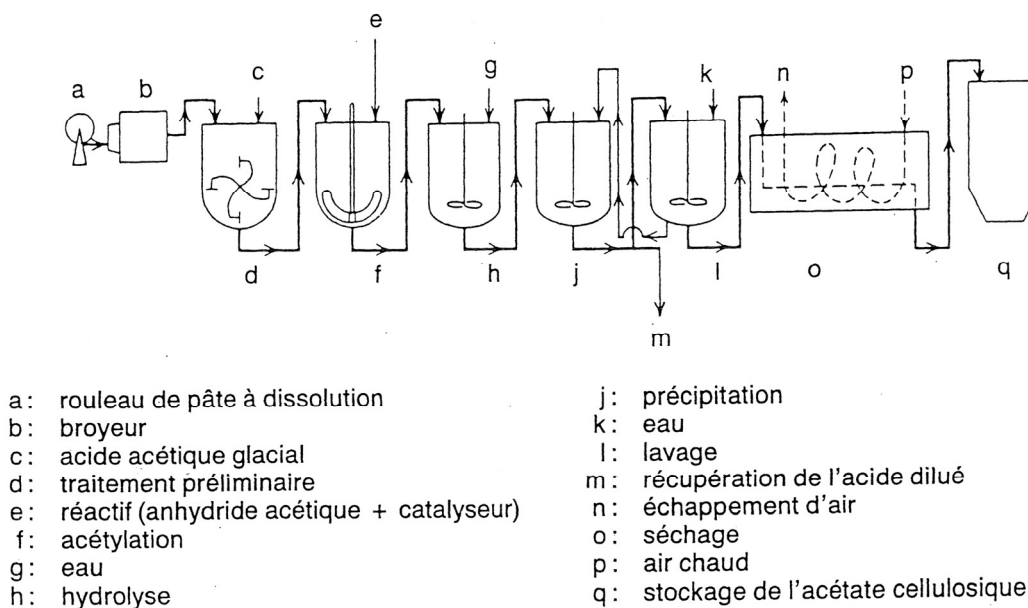


Figure I-15: Procédé d'élaboration du diacétate de cellulose [72]

Cette fabrication se décompose en 4 phases distinctes:

1) Un **traitement préliminaire d’activation** de la cellulose est nécessaire. La cellulose utilisée se caractérise par une forte teneur en cellulose dite alpha (au moins 94 %, cellulose très pure, insoluble dans de la soude à 17,5 % à 20 °C, elle est classiquement issue des linters de coton) et par un DP_v élevé (typiquement entre 1000 et 7000). Il faut s’assurer que sa teneur massique en eau est comprise entre 5 % et 10 %. On préfère idéalement réaliser le séchage avec de l’acide acétique glacial et non pas par un sur séchage afin d’avoir la cellulose la plus réactive possible. La cellulose est ensuite broyée et malaxée avec de l’acide acétique pur. L’augmentation de la température et de la durée du malaxage augmente l’efficacité du prétraitement. Celui-ci permet de faire gonfler la cellulose (afin de la rendre plus réactive).

2) L’**acétylation** est réalisée en ajoutant l’anhydride acétique et le catalyseur acide (H_2SO_4). Il se forme alors un triacétate de cellulose (Figure I-16). Les fibres cellulosiques se dissolvent progressivement à mesure que la réaction avance. La dissolution complète ne se produit qu’en présence d’un excès important d’anhydride acétique. Elle indique alors la fin de l’estérification. Cette réaction provoque deux phénomènes : la réaction des groupements hydroxyles de la cellulose, et la fission des chaînes cellulosiques et donc la diminution du DP de la cellulose. La température favorisant l’hydrolyse de la cellulose, il faut veiller à son contrôle précis (inférieure à 50 °C), d’autant plus que cette réaction est très exothermique.

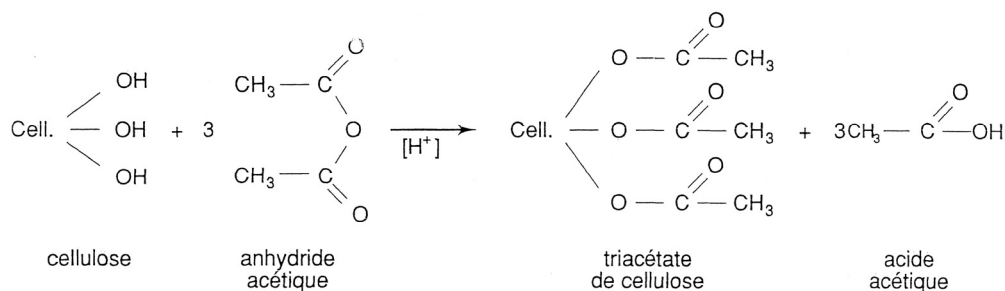


Figure I-16: Acétylation de la cellulose [72]

3) L’**hydrolyse** a pour but de transformer le triacétate obtenu lors de l’acétylation en un dérivé soluble dans l’acétone (Figure I-17). On additionne de l’eau au mélange précédent (solution d’acide acétique) pour permettre l’hydrolyse du triacétate en diacétate. Cette étape est catalysée également par de l’acide sulfurique. Elle permet surtout de moduler le DS et le DP final du dérivé synthétisé. Pour cela, on contrôle la solubilité et la viscosité sur des échantillons de prélèvement. La température doit également être maîtrisée au cours de cette étape afin d’éviter une importante fission des chaînes cellulosiques. Une fois l’hydrolyse terminée, on neutralise le catalyseur par ajout d’acétate de sodium.

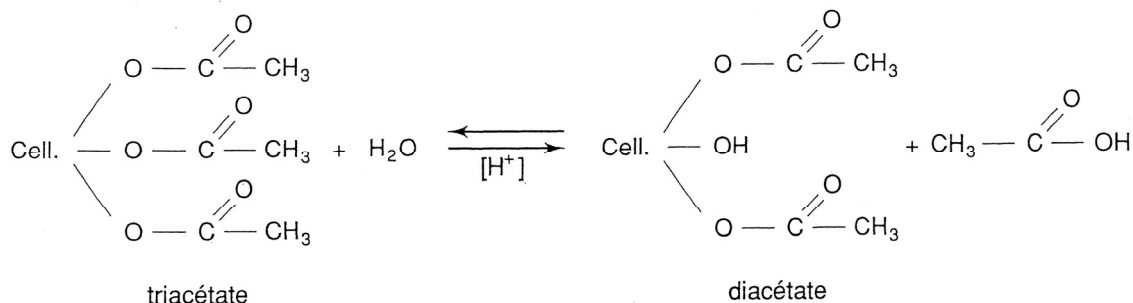


Figure I-17: Hydrolyse du triacétate de cellulose [72]

4) La dernière étape correspond à la **précipitation** et à la **purification**. Une fois que le DS de l’acétate a été ajusté, on précipite l’acétate cellulosique en ajoutant de l’eau à la solution et on lave à nouveau le

précipité à l’eau. Cette purification est primordiale afin d’éliminer les traces d’agents chimiques et de recycler l’acide acétique.

2.3.3. Propriétés

✓ Propriétés chimiques

Les acétates de cellulose sont blancs, amorphes, non-toxiques et sans odeur. Ils sont résistants aux acides faibles et stables dans les acides minéraux, huiles grasses et pétrole. Les deux caractéristiques principales qui définissent les propriétés et les applications de l’acétate de cellulose sont sa viscosité en solution et son degré d’estérification ($DS_{acétyle}$). La viscosité d’une solution d’acétate de cellulose permet également de remonter aux DP_v du polymère. Elle est mesurée généralement par une méthode de chute de balle dans une solution du polymère (norme ASTM D1343 [84]) ou bien à l’aide d’un viscosimètre capillaire et de courbes de calibration [81]. Le DP_v est généralement compris entre 100 et 400 pour les acétates de cellulose commerciales [81].

Le $DS_{acétyle}$ joue un rôle fondamental sur les propriétés chimiques. En fonction de la teneur en groupements acétyle (exprimé aussi en %massique en acétyle), l’acétate de cellulose est soluble dans différents solvants organiques ou dans l’eau (Tableau I-9). Ce degré de substitution est traditionnellement déterminé par une réaction de saponification. On fait réagir une quantité connue d’acétate de cellulose avec un excès de soude (ce qui produit de l’acide acétique) et on dose en retour la soude n’ayant pas réagi [80,81]. On obtient ainsi le contenu en acétyle et donc le $DS_{acétyle}$. La détermination expérimentale du nombre de groupements hydroxyles par motif (noté DS_{OH}) n’est pas nécessaire car elle est reliée à celui en acétyle selon la relation suivante: $DS_{OH} = 3 - DS_{acétyle}$. Cependant, elle peut être mesurée directement par des dosages chimiques (norme ASTM D5897-96 [85]). La masse molaire en nombre (M_n en $g.mol^{-1}$) des acétates de cellulose est classiquement mesurée par chromatographie sur gel perméable, au cours de laquelle l’ester dilué dans un solvant approprié élué à travers une colonne poreuse à base d’un polystyrène réticulé [68]. Les acétates de cellulose les plus courants sont les triacétates ($DS_{acétyle} = 3$) et les diacétates ($DS_{acétyle} = 2,4$).

$DS_{acétyle}$	%massique en Acétyle	Solvant approprié
2,8 - 3,0	43 - 44,8	Dichlorométhane (chloroforme)
2,2 - 2,7	37 - 42	Acétone
1,2 - 1,8	24 - 32	2-méthoxyéthanol
0,6 - 0,9	15 - 20	Eau

Tableau I-9: Solubilité des acétates de cellulose pour différents degrés d’estérification [80]

Les solutions d’acétate de cellulose ont été largement étudiées du fait que ces polymères synthétiques sont solubles dans des solvants organiques classiques. Ces études ont montré qu’il existe deux comportements extrêmes [81] :

- Une solution de macromolécules bien séparées les unes des autres, et entourées d’un grand nombre de molécules du solvant. Une telle solution est idéalement obtenue lorsque les chaînes cellulosiques sont complètement substituées ($DS_{acétyle} = 3$), ce qui empêche les phénomènes d’agrégation (qui sont liés aux interactions attractives par liaisons hydrogènes entre les chaînes). D’autre part, il faut une bonne affinité (compatibilité chimique) entre le solvant et les macromolécules afin d’éviter tout regroupement des chaînes entre elles. Ce type d’agencement idéal est représenté sur la figure I-18 (c).
- Une solution avec des agrégats (micelles) provenant des interactions entre les groupements hydroxyles libres des acétates de cellulose ou d’une mauvaise affinité chimique entre le solvant et les macromolécules. Ce type de phénomènes est représenté sur la figure I-18 (a) et (b).

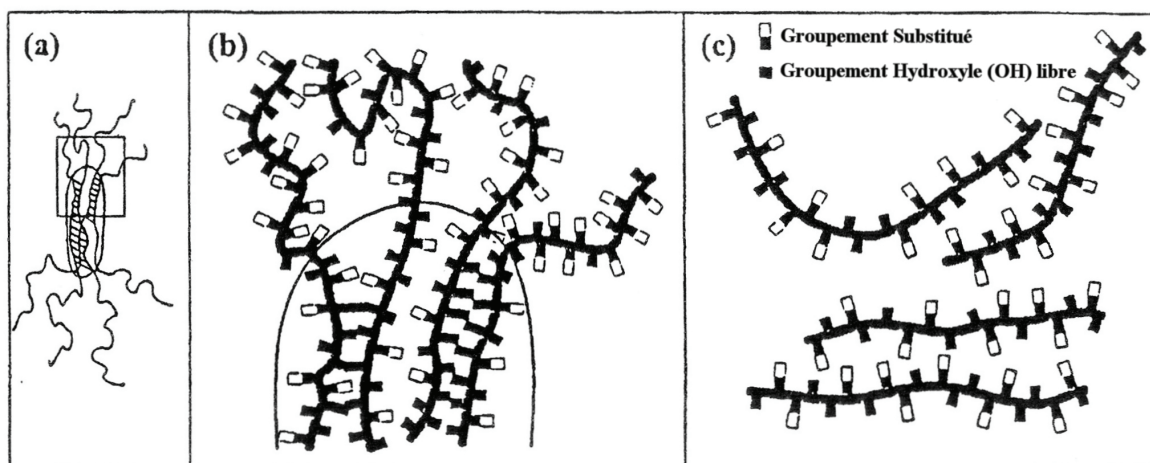


Figure I-18: Représentation schématique des phénomènes d’agrégaions (micelles) en solution diluée en (a) ; Grossissement d’une section à forte interactions inter-chaînes (b) ; Distribution homogène de la substitution permettant une structure moléculaire dispersée (c) [81]

La masse moléculaire de la cellulose joue également un rôle. Les chaînes polymériques longues peuvent plus facilement subir des interactions intramolécules à cause de leur « flexibilité ». La concentration joue un rôle primordial dans ces phénomènes d’agrégation. En effet, cette formation d’agrégats réversibles augmente lorsque la concentration en polymère dans la solution augmente.

Les diacétates de cellulose ($DS_{\text{acétyle}} = 2,4$) sont solubles dans l’acétone (solvant polaire aprotique). L’existence de groupements hydroxyles libres ($DS_{\text{OH}} = 0,6$), conduit à un comportement intermédiaire en solution. Des zones d’agrégaions coexistent avec des zones où les chaînes de polymères sont distantes les unes des autres. Ces phénomènes dans l’acétone ont notamment été observés par des méthodes de diffusion de la lumière [86] et permettent d’affirmer que les solutions concentrées (supérieures à 15 % en masse) présentent de nombreuses inhomogénéités (présence de nombreux agrégats). En revanche, les solutions diluées (inférieures à 5 % en masse) présentent une assez bonne homogénéité avec notamment beaucoup moins d’agrégats que les solutions de cellulose dans le NMMO [87].

Afin de mieux prévoir la réactivité chimique des acétates de celluloses, des études ont également été réalisées afin d’évaluer la distribution de la substitution en acétyle sur les différents oxygènes du polymère (Tableau I-10). Les résultats obtenus sont similaires avec les différentes méthodes d’investigation: spectroscopie de résonance magnétique du carbone (^{13}C -COM/NME), du proton (^1H -RMN) ou par chromatographie en phase gaz (CPG). Les mono acétates de cellulose présentent une distribution assez homogène de la substitution. En revanche, pour les diacétates de cellulose et les triacétates, l’oxygène en position 6 présente une plus faible teneur en acétyle que ceux en position 2 et 3 (cf. Figure I-9 pour la numérotation), donc une plus forte teneur en groupements hydroxyles.

Sample Code	Method	DS of <i>O</i> -acetyl groups at position			Total-DS
		2	3	6	
CMA	Titration ^{a)}	-	-	-	1.75
	^{13}C -COM ^{b)}	0.60	0.55	0.58	1.73
	^{13}C -NME ^{c)}	0.59	0.56	0.59	1.74
	^1H -NMR	0.59	0.56	0.59	1.74
	GC	0.60	0.60	0.59	1.79
CDA	Titration	-	-	-	2.41
	^{13}C -COM	0.84	0.83	0.72	2.39
	^{13}C -NME	0.84	0.84	0.73	2.41
	^1H -NMR	0.86	0.82	0.73	2.41
	GC	0.83	0.83	0.71	2.37
CTA	Titration	-	-	-	2.92
	^{13}C -COM	1.00	1.00	0.90	2.90

^{a)} Chemical analysis by saponification and titration.

^{b)} Proton decoupled mode with NOE.

^{c)} Proton decoupled mode without NOE.

Tableau I-10: Evaluation de la distribution en ester sur différents acétates de cellulose [81]
(CMA: mono acétate de cellulose, CDA: diacétate de cellulose, CTA : triacétate de cellulose)

✓ *Propriétés thermiques*

Un résumé des propriétés thermiques rencontrées dans la littérature pour les acétates de cellulose est présenté dans le tableau I-11.

Propriété	Intervalle de valeurs
Densité (g.cm^{-3})	1,27 à 1,32
Température de début de dégradation ($^{\circ}\text{C}$)	310-330
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	250-305
Chaleur Spécifique C_p ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1,46 à 1,88 (à 293K) pour les diacétates 1,50 (à 293K) pour les triacétates

Tableau I-11: Propriétés physiques des acétates de cellulose [81]

La densité des acétates de cellulose est légèrement inférieure à celle des celluloses (ce qui s’explique par une plus faible cristallinité du polymère synthétique). Les températures de dégradation sont plus élevées pour les acétates de cellulose. On peut remarquer que contrairement à la cellulose qui ne subit pas de fusion du réseau organique lors d’une montée en température, les acétates de cellulose sont des polymères thermoplastiques. La figure I-19 met en évidence les différents phénomènes thermiques (observés par analyse calorimétrique différentielle) qui se produisent sur un triacétate de cellulose. La transition vitreuse aux alentours de 177°C est suivie par un pic exothermique de cristallisation partiel à 218°C et par un pic de fusion du polymère aux alentours de 290°C .

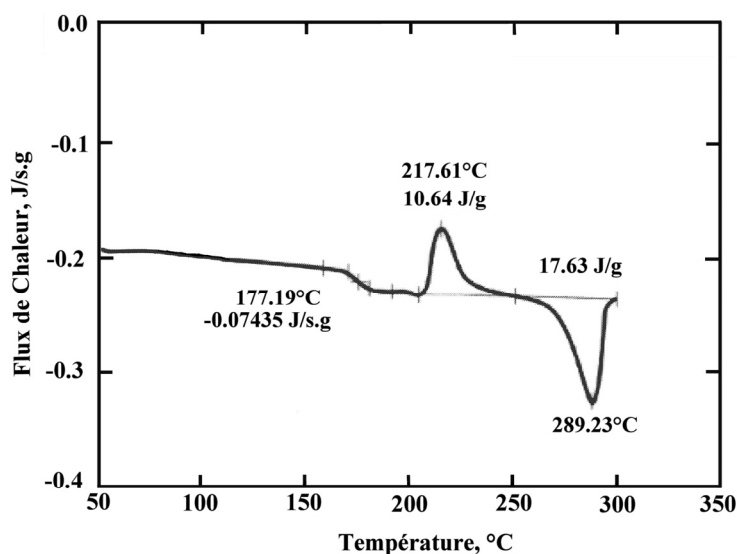


Figure I-19: Analyse calorimétrique différentielle d’une cellulose triacétate, chauffé à 20°C/min [83]

I-3. Vers des matériaux nanostructurés à base de cellulose

On rappelle que l’objectif principal de la thèse est de préparer des matériaux nanostructurés et nanoporeux à base de polymères cellulosiques. La voie privilégiée consiste à appliquer les procédés d’élaboration des aérogels (gélification et séchage supercritique) à des systèmes chimiques utilisant des précurseurs cellulosiques. Dans ce paragraphe, une revue bibliographique de différents gels connus à partir de ce type de précurseurs est présentée.

3.1. Définitions et nomenclature des gels

Un gel se définit comme un système biphasique solide-liquide thermodynamiquement stable constitué d’un double réseau interpénétré, continu et tridimensionnel, dont une partie est solide et l’autre est liquide [5]. Une première classification générale (applicable aux systèmes organiques et inorganiques) a été proposée par Flory [88-90]. Elle répartit les gels en 4 familles :

- Les gels lamellaires ayant une structure ordonnée (dont les gels mésophases)
- Les gels polymériques avec des liaisons covalentes (structure amorphe)
- Les gels polymériques obtenus par agrégations physiques (cristallisation par exemple)
- Les gels particuliers

Plus particulièrement, les gels polymériques organiques peuvent se répartir en 2 catégories [91], les gels dits physiques et les gels dits chimiques :

- Les gels physiques présentent une cohésion moléculaire obtenue à l’aide d’interactions faibles telles que des liaisons Van der Waals, hydrogènes, électrostatiques. La plupart des gels de cette famille se définit par une réversibilité thermodynamique (concept initialement introduit par de Gennes [92]). En effet, ce type de gels peut être détruit par une simple modification de température, pH ou composition du solvant. Le gel reste cependant stable dans des conditions thermodynamiques données.
- Les gels chimiques ont une cohésion moléculaire forte due à l’existence de liaisons covalentes [93,94]. Ce sont des macromolécules obtenues soit par réticulation de polymères ou par polymérisation de monomères. La gélification est irréversible. Un exemple classique d’un réseau obtenu par réticulation de polymères a été étudié par Tanaka [95] (gels à base de polyacrylamide réticulé). Celui-ci a notamment répertorié l’ensemble des forces qui agissent sur les gels chimiques.

Dans le cadre de l’élaboration des aérogels, ce dernier type de gels est privilégié. En effet, la cohésion du réseau solide étant meilleure, ils sont plus aptes à subir les différents traitements (échange de solvant, température et pression élevées) rencontrés lors du séchage supercritique.

3.2. Gels physiques

Ce paragraphe présente un récapitulatif de différents systèmes chimiques rencontrés dans la littérature permettant l’obtention de gels dits physiques à partir de polymères cellulosiques.

3.2.1. A base de cellulose

Le terme gel pour les systèmes biphasiques obtenus à partir de cellulose englobe de nombreuses possibilités. En effet, les chaînes de cellulose dissoutes dans un solvant approprié, aboutissent souvent à une gélification à la suite d’une modification thermodynamique de la solution, telle qu’une augmentation de température. Les macromolécules dissoutes enchevêtrées entre-elles se figent (état thermodynamique stable) dans la solution, ce qui forme un gel. La cohérence de l’ensemble est garantie par les nombreuses liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose. Ce type de phénomènes est largement décrit dans la

littérature notamment à l'aide d'études rhéologiques [91]. On peut citer les principales voies possibles d'obtention de ce type de gel:

- **La voie hydroxyde de sodium (NaOH).** La soude concentrée permet de dissoudre les chaînes de cellulose en phase aqueuse [66,73,74]. Cependant, les conditions de cette dissolution sont assez contraignantes. Elle s'effectue idéalement à - 10°C avec de la soude à environ 10 % en masse. En effet, la dissolution de la cellulose dans la soude étant exothermique, on améliore la solubilité en travaillant à basse température. Cette dissolution peut s'effectuer avec des concentrations en cellulose inférieures à 10 % en masse. Le DP_v des celluloses utilisées joue un rôle important, il est en général inférieur à 200 car la solubilité diminue rapidement au-delà. Ce type de solutions de polymère (semi-diluées ou concentrées) subit une gélification lorsque la température est augmentée [96]. Ce type de gels est le moins toxique en terme d'agents chimiques employés.
- **La voie N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMMO).** Ce solvant organique associé à de l'eau permet de dissoudre efficacement la cellulose. Le procédé s'effectue à environ 120 °C (le point d'explosion du NMMO étant à 150 °C) avec des solutions de 8-20 % massique en cellulose, de 75-80 % de NMMO et de 5-12 % d'eau [75]. Il a été observé qu'après une diminution en température ou une augmentation en concentration, les molécules de cellulose cristallisent (au-dessus d'une certaine concentration) [97].
- **La voie solution aqueuse de sels inorganiques.** La cellulose peut se dissoudre à des températures élevées (au-dessus de 100 °C) dans une solution concentrée de sels tels que $Ca(SCN)_2$ [98]. La gélification des solutions de cellulose dans ces solvants s'effectue lors du refroidissement [99]. Par un séchage de ce type de gels, on peut obtenir des matériaux macroporeux composés de nanofibrilles [100].
- **La voie solution organique de sels inorganiques.** La cellulose peut se dissoudre dans une solution de thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) dans l'ammoniaque (NH_3) [76]. Ces solutions cellulosiques peuvent former des gels thermoréversibles à des températures inférieures à 30 °C pour des concentrations et des DP donnés [101].

3.2.2. A base de dérivés cellulosiques

Les dérivés cellulosiques sont obtenus par une substitution des groupements hydroxyles de la cellulose par un autre groupement chimique. Ces modifications du polymère conduisent à des propriétés physico-chimiques propres à chaque dérivé cellulosique, et notamment vis-à-vis de la gélification :

- **L'acétate de cellulose** forme des gels physiques thermoréversibles dans des mélanges ternaires (polymère, bon solvant et non solvant). Ainsi, le système acétate de cellulose/dioxane/eau amène à une gélification par diminution de la température de la solution [102]. Le système acétate de cellulose/acétone/eau permet également d'observer cette transition sol-gel [103]. Ce type de gels séché par voie supercritique permet l'obtention de matériaux macroporeux légers [104].
- **Hydrogels à base de méthyle de cellulose.** Ce dérivé cellulosique soluble dans l'eau (solution visqueuse transparente) forme un gel thermoréversible très connu [105,107]. Il y a gélification lorsqu'on chauffe la solution ($T > 60^\circ C$). Le gel se retransforme en solution polymérique après refroidissement. De nombreuses études ont été menées afin d'étudier le mécanisme [107], les cinétiques de cette gélification [108] et la structure des gels obtenus [109] ainsi que sur l'influence de l'ajout de sels [110].
- **Hydrogels d'hydroxypropylcellulose.** Ce dérivé soluble dans l'eau forme également un gel physique pour certaines concentrations lorsque la température de la solution dépasse les 40 °C [111,112]

3.3. Gels chimiques et réticulation

3.3.1. Généralités

La réticulation d’un polymère est une réaction chimique qui correspond à la mise en place d’un pontage entre les chaînes de ce polymère. Elle permet de lier entre elles et de manière permanente (par liaison covalente) les macromolécules qui le constituent. Elle est notamment utilisée pour améliorer les caractéristiques mécaniques du système polymérique en le faisant passer d’un état mono ou bidimensionnel à un état tridimensionnel [94] (par exemple la vulcanisation du caoutchouc permet de créer des ponts disulfures entre les chaînes de polyisoprène). Dans notre cas précis, les réactions chimiques permettent la création de ponts entre les différentes chaînes de cellulose [113]. Il est donc nécessaire d’utiliser un réactif au moins bi-fonctionnel capable de réagir chimiquement avec les fonctions chimiques libres des chaînes celluloses (sites hydroxyles) afin de créer des liens entre les macromolécules de cellulose. Notre objectif est de former un gel chimique, il est donc préférable d’avoir des réactions en milieu homogène liquide. Les conditions nécessaires à une réticulation efficace sont nombreuses:

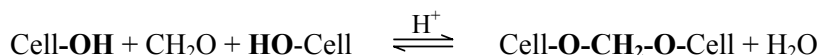
- Solvant commun entre le polymère et l’agent réticulant (compatibilité chimique).
- Bonne réactivité chimique entre l’agent réticulant et le polymère.
- Fonctionnalité adéquate de l’agent chimique (au moins bi-fonctionnel) afin de synthétiser les ponts entre les chaînes.

Ci-dessous sont listés les principaux systèmes chimiques connus amenant à une réticulation des polymères celluloses.

3.3.2. A base de cellulose

La réticulation de la cellulose n’est que très peu utilisée pour la synthèse de plastiques. En revanche, elle a souvent été étudiée dans le domaine du textile ou dans l’industrie papetière sur des fibres de coton ou de la pâte à papier. Les réactions citées pour la réticulation de la cellulose s’effectuent en milieu hétérogène (cellulose et réticulant dans des phases différentes). Elles ne permettent pas d’élaborer un gel chimique mais sont généralement employées pour modifier les propriétés physico-chimiques du polymère naturel. Les principaux agents de réticulation dans la littérature sont les suivant :

- L’utilisation du formaldéhyde (CH_2O) amène au bilan réactionnel de réticulation suivant:



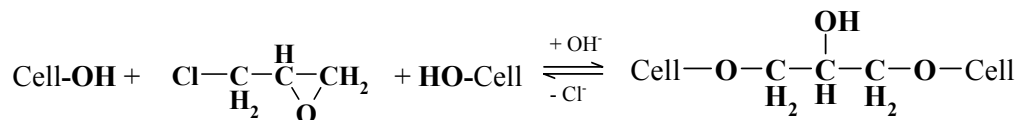
Cette réticulation est généralement réalisée avec de la cellulose gonflée en milieu aqueux acide [114,115]. La réaction n’est pas totale (équilibres chimiques) et de nombreuses réactions secondaires ont lieu [113]. On l’utilise notamment pour renforcer la structure du papier et plus particulièrement sa résistance à l’humidité [116].

- Les acides poly carboxyliques, moins toxiques que le formaldéhyde, sont également utilisés pour renforcer le papier ou les tissus en coton [117]. Il s’agit de réactions d’estérification en milieu hétérogène (cellulose solide/réticulant liquide) avec catalyseur. Le bilan réactionnel simplifié de cette réticulation est le suivant :



Ce type de réticulation a été étudié pour l’acide maléique [118], pour l’acide 1,2,3,4-butanetetracarboxylic [119] et l’acide itaconique [120], ainsi que l’influence du catalyseur employé [121].

- L'utilisation d'*épichlorohydrine* (réactif bifonctionnel) est également envisageable pour réticuler la cellulose dans une réaction catalysée en milieu basique (soude) [113]:

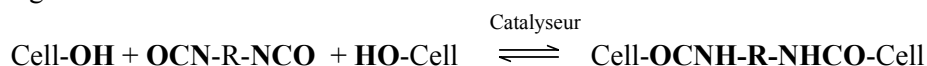


La réactivité de la cellulose microcristalline vis à vis de ce réactif et plus particulièrement en terme de régiosélectivité sur les sites hydroxyles, a fait l'objet d'une étude [122]. Cette réticulation peut être employée pour l'élaboration de matériaux macroporeux légers sous forme de billes [123] ou encore pour préparer des matériaux renforcés pour des applications pharmaceutiques. [124].

3.3.3. A base de dérivés cellulosiques

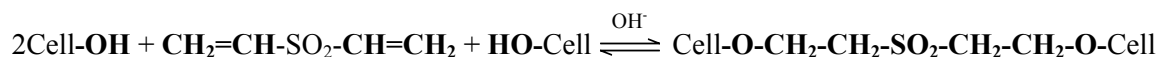
Les macromolécules dérivées de la cellulose sont également aptes à subir des réactions de réticulation. Les réticulants cités ci-dessous sont plus spécifiques aux polymères synthétiques préparés à partir de la cellulose.

- Les *isocyanates* (R-NCO) peuvent réagir avec les polyols et former des liaisons de type uréthannes. Une réticulation des polymères cellulosiques avec ce type de réactifs est donc envisageable. Ils nécessitent cependant un milieu totalement anhydre. Le bilan de ce type de pontage est donné dans le bilan réactionnel suivant :



Les isocyanates ont déjà été utilisés pour l'élaboration de mousses de polyuréthane à base de dérivés cellulosiques [125] ou encore à base de lignine ou autres saccharides [126]. Des films à base de copolymères de cellulose cyanoéthylée réticulée par un isocyanate ont été préparés [127]. Récemment, une première tentative de réticulation en phase liquide homogène entre de l'acétate de cellulose et un isocyanate dans l'acétone a fait l'objet d'une communication et a permis l'obtention d'un gel homogène chimique [128]. Les gels séchés par extraction en conditions supercritiques conduisent à des matériaux légers et mécaniquement résistants, qui au vu des premières investigations structurales apparaissent nanostructurés et nanoporeux.

- La *divinylsulphone* permet de réticuler les éthers de cellulose (carboxyméthylcellulose ou hydroxyéthylcellulose) en phase aqueuse (obtention d'hydrogels) avec une catalyse basique (soude) selon le bilan réactionnel suivant [113]:



Il s'agit d'une réaction d'addition de Michael entre les groupements hydroxyles et les doubles liaisons carbone-carbone. La gélification s'opère à froid (0 °C) pour des concentrations massiques de 6 à 8 % en polymère [129]. Ce type de réaction est envisagé afin d'obtenir des polymères cellulosiques peu hydrophiles [130].

I-4. Carbonisation

Le carbone est un élément fondamental présent dans toutes les espèces vivantes (animales ou végétales). Cependant, l’atome de carbone n’est pas le plus abondant dans la nature. Tous les produits carbonés, qu’ils soient naturels ou synthétiques proviennent du carbone biologique et sont obtenus par une transformation de la matière vivante [131]. Lorsque la matière organique s’enfouit dans les sédiments, elle subit un gradient géothermique et s’enrichit en carbone jusqu’à 90 %. Ce processus de carbonisation naturel (100 - 200°C, >10⁶ ans) est appelé houillification. Ensuite, le métamorphisme agit (grâce aux hautes températures et pressions) pour produire les anthracites (98 % en carbone), le graphite et le diamant (carbones purs). La matière organique dispersée (algues, plancton et pollens) produit des kérogènes, générateurs du pétrole, et la matière accumulée (plantes) produit les charbons.

Mais la carbonisation peut également s’effectuer en laboratoire par un traitement thermique adéquat (quelques heures, ~ 1000 °C) à partir de précurseurs naturels ou synthétiques (végétaux, brais ou encore des polymères organiques tels que les aérogels de résorcinol-formaldéhyde) et permet d’obtenir entre autres des fibres de carbone, des charbons, des aérogels de carbone ou encore du graphite (pour des températures supérieures à 2000 °C). De nombreuses autres structures carbonées -dites artificielles- (telles que les noirs de carbones, les microdiamants, les fullerènes ou encore les nanotubes de carbone) sont synthétisées à partir de précurseurs naturels (surtout des hydrocarbures). Ces carbones purs sont obtenus par des traitements en température et/ou pression ou encore à l’aide d’un plasma [132]. Les applications liées à l’utilisation des carbones remontent aux civilisations anciennes, chinoises et égyptiennes (pigments à base de noirs de carbone pour les encres). En 1879, la première fibre de carbone fut préparée par Edison [133] à partir de coton (cellulose) carbonisé et a abouti à l’invention de la première lampe à filament. Aujourd’hui les applications les plus nombreuses des matériaux carbonés sont liées au stockage et à la conversion d’énergie, notamment au niveau des électrodes de piles ou de batteries, mais également pour le traitement des eaux [134].

Dans le cadre de mon étude bibliographique, je me suis intéressé essentiellement aux matériaux obtenus par pyrolyse (carbonisation artificielle) de précurseurs organiques. Plus particulièrement, les aérogels de carbone préparés par pyrolyse des aérogels organiques (résorcinol-formaldéhyde, polyuréthannes,...) seront présentés. Le processus de carbonisation de la cellulose sera également détaillé. Industriellement, il permet l’élaboration de fibres de carbone ex-cellulose et de charbons par pyrolyse de diverses biomasses.

4.1. Généralités sur la carbonisation par pyrolyse

L’étape de pyrolyse permet d’obtenir un produit carboné en éliminant théoriquement tous les hétéroatomes (N, O, H, S) contenus dans un précurseur organique. Elle s’effectue dans un domaine de températures généralement compris entre 600 °C et 1000 °C, sous un flux de gaz inerte afin d’éviter la combustion du matériau. Le carbonisat obtenu à la fin de ce processus est constitué de cristallites graphitiques (carbones polyaromatiques) plus ou moins ordonnées. Il se forme également des dépôts de goudrons lorsque les matières volatiles libérées lors du traitement thermique se déposent sous forme de carbone désorganisé. On quantifie classiquement cette étape en terme de perte de masse (Δm , équation I-12) ou de rendement massique (η , équation I-13) souvent exprimés en pourcentage (%).

$$\Delta m = \frac{\text{masse initiale (organique)} - \text{masse finale (carbonisat)}}{\text{masse initiale (organique)}} \quad \text{Equation I-12}$$

$$\eta = \frac{\text{masse finale (carbonisat)}}{\text{masse initiale (organique)}} \quad \text{Equation I-13}$$

4.1.1. Phénoménologie

La carbonisation par pyrolyse met en jeu des mécanismes complexes, résultant d'un couplage entre des phénomènes de transferts thermiques, de transferts de masse, de réactions chimiques de décomposition du précurseur ou encore de réactions secondaires entre les différents gaz émis. On peut décrire ce mécanisme en le décomposant en 6 processus distincts:

1/ Transfert thermique externe vers le matériau à carboniser (apport thermique des parois du four vers le précurseur).

2/ Transfert thermique interne diffusionnel qui engendre un front réactionnel se déplaçant de la périphérie vers le cœur du matériau.

3/ Réactions primaires de décomposition (pyrolyse du précurseur organique). Au niveau du front réactionnel, la température est suffisante pour permettre la dégradation thermique, le matériau se décompose en gaz et en résidus solides en laissant une couche de carbonisat derrière lui. Il peut également exister des changements de phase avant la décomposition (fusion).

4/ Transfert de matière interne qui s'effectue du front réactionnel vers l'extérieur du matériau (au sein de la porosité du carbonisat).

5/ Transfert de matière externe lorsque les gaz ou résidus se déplacent au sein de la couche gazeuse entourant le carbonisat.

6/ Réactions secondaires. Elles peuvent avoir lieu entre les gaz émis dans le front réactionnel et le carbonisat déjà formé (dépôts de goudrons qui peuvent obstruer la microporosité) ou bien à l'extérieur du matériau par des recombinaisons entre les produits réactionnels formés lors de la décomposition du précurseur.

4.1.2. Paramètres opératoires

Le procédé de pyrolyse se caractérise par plusieurs paramètres opératoires (facteurs dits externes par opposition à des facteurs internes dépendant uniquement de la nature du matériau de départ) qui sont les suivants :

- *Vitesse de chauffage*, exprimée (°C/min)
- *Température finale* de la pyrolyse (°C)
- *Temps de séjour* (s)
- *Débit du flux de gaz inerte* (souvent en L/min)
- *Forme de l'écoulement gazeux*

La connaissance des 3 premiers paramètres opératoires permet de tracer le profil thermique de la pyrolyse (courbe $T = f(t)$). Ils ont une influence sur les processus physico-chimiques décrits précédemment et un impact notable sur la structure finale du carbonisat obtenu. Avec une vitesse de chauffage lente on obtient en général moins de composés volatiles et une meilleure conservation de la texture originale. Ainsi, une vitesse de chauffage lente (pas plus de 5 °C/min) est nécessaire pour la conservation de la forme (notamment de la cylindricité) en évitant les cassures de précurseurs organiques à base de bois [135-139]. C'est également le cas pour la pyrolyse des aérogels organiques où l'on souhaite conserver au mieux la cylindricité et la texture interne du précurseur. L'influence de la vitesse de chauffage est abordée plus en détail dans le cas de la cellulose par la suite (cf. I.4.3.1). La température finale détermine principalement la perte de masse (Δm) et la composition massique en carbone du carbonisat. Le flux en gaz inerte joue un rôle important et notamment dans la carbonisation de précurseurs cellulotiques (riches en oxygène). Un débit insuffisant peut entraîner une combustion du carbonisat et donc une perte de masse plus élevée que celle attendue théoriquement [139].

4.2. Les aérogels de carbone

Ces matériaux carbonés sont obtenus par pyrolyse d’un aérogel organique. Un tel procédé permet l’obtention de structures nanostructurées, ultraporeuses (jusqu’à 95 % en porosité) à base de carbone (à environ 98 %). Les précurseurs organiques les plus connus et les plus utilisés sont à base de dérivés phénoliques (aérogels de type RF, cf. I.1.3.2). Les premiers aérogels de carbone ont ainsi été préparés par Pekala [140]. Des aérogels de polyuréthane (notés PU) [141], de chlorure de polyvinyle (notés PVC) [142] ou à base de mélamine [143] peuvent être également pyrolysés et ainsi transformés en aérogels de carbone. Ces structures carbonées sont notamment envisagées pour des applications électrochimiques [144] comme par exemple les piles au lithium de type Li/SOCl₂ [145].

4.2.1. Profil thermique de la carbonisation

La carbonisation s’effectue sous atmosphère inerte (N₂ ou Ar) à des températures voisines de 1000 °C. Un profil thermique utilisé dans un four à pyrolyse de laboratoire pour l’élaboration d’un aérogel de carbone issu d’un aérogel de RF est représenté en figure I-20. Cette carbonisation relativement lente (environ 10 heures) est effectuée afin d’altérer au minimum la structure initiale (un dégagement gazeux brutal détruirait les mésopores).

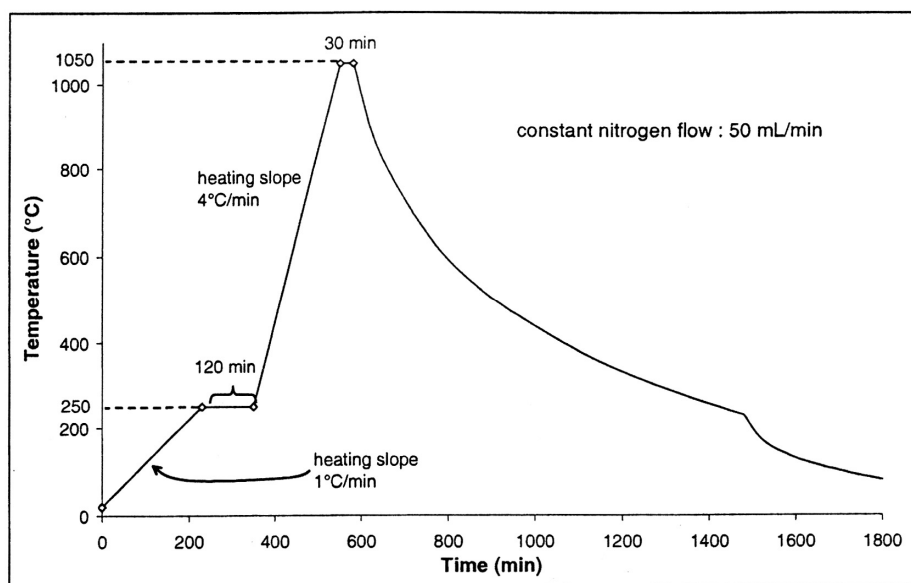


Figure I-20 : Profil temporel de température pour la pyrolyse d’un aérogel de RF [146]

Les effets de la pyrolyse sur les aérogels dépendent significativement de la nature du précurseur organique. Dans tous les cas, la pyrolyse s’accompagne d’une perte de masse et de modifications texturales plus ou moins marquées, ce qui entraîne notamment des retraits volumiques importants. L’évolution de la structure au cours de la pyrolyse dépend également de la température finale de la pyrolyse et de la texture de l’aérogel organique (i.e. des formulations fixées lors de la polymérisation sol gel).

4.2.2. Influence de la température de pyrolyse

Les pertes de masse à 1000 °C sont de l’ordre de 40 % pour les RF et les PU, et de 80 % pour les PVC. Elles surviennent principalement entre 400 °C et 600 °C. Elles se poursuivent jusqu’à des températures de 800 à 1000 °C. La texture initiale de l’aérogel évolue durant toute l’étape de pyrolyse. Dans le cas particulier des aérogels de polyuréthane, on observe une modification importante de la texture à cause de la fusion partielle du réseau qui survient à une température inférieure à celle de la carbonisation (température de l’optimum en perte de masse). Par conséquent, la densité de l’aérogel triple et sa surface

spécifique décroît drastiquement, passant de 300 à 80 m²/g. La fusion du réseau entraîne également la perte de la mésoporosité et l’apparition de macropores, liée à l’apparition de bulles de gaz au sein du réseau fondu lors des réactions de décomposition [141].

Ce phénomène ne se produit pas avec les aérogels de RF, suffisamment stables thermiquement (pas de fusion du réseau pendant la carbonisation) [147]. Pour ces aérogels, on observe en général une densification du matériau lors de la pyrolyse, ce qui entraîne une diminution du volume poreux [148] et de la taille moyenne des mésopores [149]. D’autre part, la pyrolyse crée des micropores en proportions parfois très importantes. Les micropores apparaissent principalement au début de la carbonisation. Ce phénomène est généralement attribué à la rupture des liaisons oxygène (et au dégagement gazeux correspondant) qui rend poreuses les particules élémentaires du réseau RF [150]. D’autre part, la température a une influence notable sur l’évolution de cette microporosité. Pour les RF, le volume microporeux augmente et atteint son maximum pour une température de 700 °C [151]. Il diminue ensuite lorsque la température augmente et notamment entre 1000 °C et 2800 °C. Ce phénomène est généralement expliqué par une fermeture de la porosité ouverte liée à une réorganisation du carbone lors de l’augmentation de la température [152]. Les micropores contribuant pour l’essentiel dans les surfaces spécifiques mesurées, on observe logiquement une diminution nette de la surface spécifique du matériau carboné lorsque la température augmente entre 700 °C et 2800 °C. Lors des traitements thermiques à haute température, la structure carbonée se réorganise mais reste similaire à celle d’un carbone vitreux. En particulier les aérogels de type RF sont non graphitisables, même après des traitements jusqu’à 2800°C [152].

Pour les PVC, un optimum du volume microporeux et de surface spécifique est obtenu pour une température de 600°C [142].

4.2.3. Influence de la formulation

L’agencement des particules et la densité des précurseurs organiques jouent un rôle décisif sur la porosité, la taille moyenne de pores et la surface spécifique des aérogels de carbone. Ce sont les paramètres chimiques de la synthèse (intervenant lors de l’élaboration du gel) qui gouvernent en grande partie la structure finale obtenue après pyrolyse.

Il est possible d’illustrer l’influence des paramètres chimiques sur le carbone correspondant dans le cas des RF. Ce système se caractérise notamment par les quantités en solide ($\%_{\text{Solide}} = (m_{\text{résorcinol}} + m_{\text{formaldéhyde}} + m_{\text{catalyseur}}) / m_{\text{solvant}}$). Le rapport molaire étant systématiquement fixé à 1 mole de résorcinol pour 2 moles de formaldéhyde. On utilise classiquement le rapport molaire R/C (moles résorcinol/moles catalyseur) pour quantifier l’effet du catalyseur (Na₂CO₃) introduit. Deux grandes influences ont déjà été mises en évidence dans la littérature.

➤ *La quantité de solide en solution (ou $\%_{\text{solide}}$)* influence directement la densité finale et la taille moyenne des pores du matériau organique et de son homologue carboné. La différence de microstructure entre un aérogel de carbone peu dense ($\%_{\text{solide}}$ faible, typiquement égal à 10) et d’un aérogel dense (typiquement $\%_{\text{solide}} = 45$) est schématisé sur la figure I-21.

Les figures I-21 et I-22 illustrent l’évolution de la taille moyenne des micropores et des mésopores en fonction de la densité pour des aérogels de carbones élaborés avec une même proportion de catalyseur (R/C = 200), un rapport molaire résorcinol formaldéhyde égal à 1/2 et un même procédé de séchage et de pyrolyse. En augmentant le $\%_{\text{solide}}$, on augmente directement la densité de l’aérogel de carbone, ce qui aboutit à une diminution des tailles moyennes des mésopores et des micropores de l’aérogel de carbone.

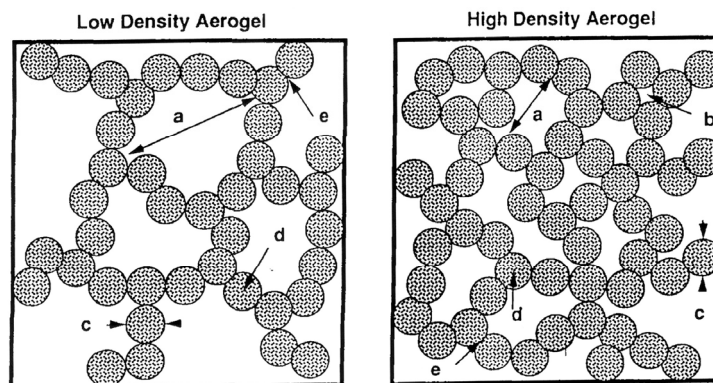


Figure I-21: Représentation schématique de la microstructure d'un aérogel de carbone [153]
Mésopores (a), micropores entre deux particules (b), particule élémentaire (c), micropores au sein des particules (d), micropores à la zone de contact (e)

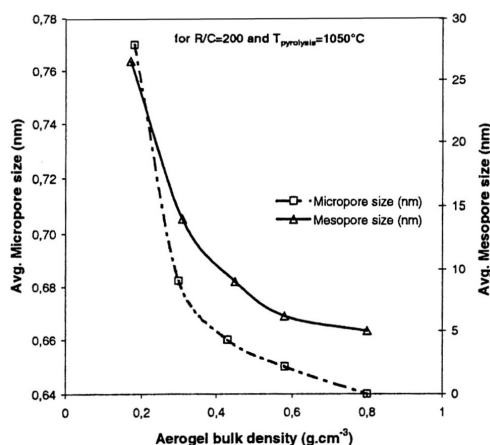


Figure I-22: Variation des tailles des pores en fonction de la densité de l'aérogel de carbone [154]

➤ *Le rapport molaire R/C* influence également la densité, la taille des agrégats et la taille des pores. Avec des quantités de catalyseur importantes (i.e. $R/C = 50$), l'agrégation est dite polymérique alors qu'une plus faible quantité de catalyseur (i.e. $R/C = 200$) la structure est dite colloïdale. Les gels colloïdaux amènent à des particules de carbones sphériques mieux définies avec des diamètres plus petits et faiblement interconnectées entre elles. En revanche, les gels polymériques donnent des aérogels de carbone constitués d'agrégats moins sphériques mais plus fins. Comme illustré sur le tableau I-12, une plus forte quantité en catalyseur amène à un réseau poreux plus dense. En effet, en activant un plus grand nombre de sites, on augmente la densité de réticulation sur une même molécule de résorcinol (i.e. présence d'un plus grand nombre de ponts entre les monomères). Ce qui entraîne une diminution du volume poreux et la taille moyenne des mésopores pour les réactions fortement catalysées (Tableau I-12).

R/C	% Solide	Densité apparente (g/cm ³)	Volume poreux V_{SP} (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	$V_{microporeux}$ (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
75	10	0,48	2,46	13-70	0,22	602
200	10	0,19	3,48	73	0,26	968
75	20	0,63	1,31	10	0,09	700
200	20	0,37	2,26	30	0,09	566
75	30	0,72	0,98	8,8	0,08	643
200	30	0,51	1,65	17	0,07	554

Tableau I-12: Propriétés structurales des aérogels de carbone RF. Synthèse en milieux aqueux [146]

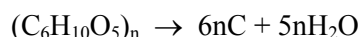
Pour conclure, les aérogels de carbone sont des matériaux ultraporeux (V_{SP} entre 0,5 et 4 cm³/g), essentiellement microporeux et mésoporeux. Ils présentent des surfaces spécifiques élevées (entre 600 et 1000 m²/g). Leur texture est ajustable à l'aide des paramètres chimiques intervenant dans l'élaboration des aérogels organiques.

4.3. Les matériaux carbonés ex-cellulose

La carbonisation de la cellulose remonte aux civilisations anciennes. En effet, ce polymère est le composant majoritaire du bois (au moins 60 % en masse sèche) or les charbons de bois obtenus dans des fours « primitifs » sont apparus dès l’antiquité [155]. Les égyptiens et les grecs ont ainsi été les premiers à utiliser le charbon de bois dans la métallurgie (pour réaliser la réduction chimique des oxydes de fer du minerai) [156]. On peut également citer les fibres de carbone préparées à partir de cellulose régénérée (rayonne) qui furent les premières décrites et utilisées en 1879 [133]. Ainsi, la carbonisation de cette molécule d’origine végétale a déjà été largement mise en pratique dans l’histoire de l’humanité et les composés carbonés élaborés ont été utilisés pour de nombreuses applications [157]. Dans ce paragraphe, je souhaite rappeler les principales connaissances acquises sur la carbonisation de la cellulose et présenter l’élaboration et la structure des deux matériaux les plus connus issus de la pyrolyse de polymères cellulosiques.

4.3.1. Carbonisation de la cellulose

L’objectif est de préparer un produit carboné solide en éliminant les atomes d’oxygène et d’hydrogène du polymère. La pyrolyse de la cellulose conduit à la formation de composés organiques volatiles, d’un composé carboné solide (charbon) et de résidus visqueux généralement appelés goudrons. Cette destruction du réseau s’accompagne de nombreuses réactions chimiques qui s’opèrent en général simultanément. Il est assez difficile de donner un bilan chimique précis (comme le prouvent les nombreux mécanismes proposés dans la littérature). Si la pyrolyse était accompagnée uniquement de réactions de déshydratation (transformations des atomes d’oxygène du polymère en eau), le processus serait représenté par le bilan suivant:



Selon cette équation, on aboutirait à une perte de masse théorique (Δm_{th}) lors de la pyrolyse de 55,5 % (soit un rendement en carbone de 44,5 %). En pratique, on est loin de ce rendement en carbone. En effet, la pyrolyse s’accompagne de nombreuses autres réactions qui conduisent à un rendement réel éloigné du rendement théorique.

✓ Influence du profil thermique de pyrolyse

Les analyses thermogravimétriques d’une cellulose pure (coton) sous flux d’azote, réalisées avec différentes vitesses de chauffe (2 à 50 °C / min) (Figure I-23), mettent en évidence que la cellulose se dégrade essentiellement entre 300 et 400 °C ($\Delta m \sim 70$ %) avec un maximum de la vitesse de conversion autour de 350 °C. On observe également une influence de la vitesse de chauffe sur cette température. Lorsque cette vitesse augmente cela entraîne une diminution de la vitesse de conversion et une augmentation de la température de l’extremum.

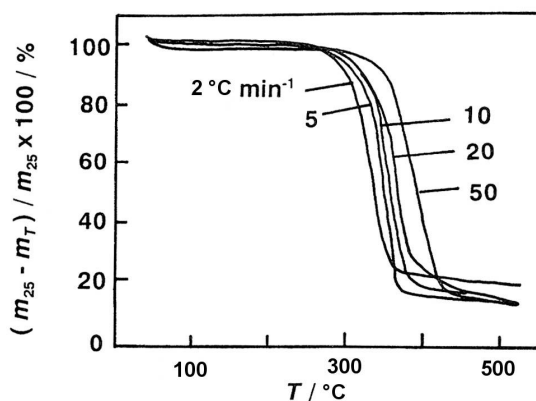


Figure I-23: Analyses thermogravimétriques sur du coton pour différentes vitesses de chauffe [158]

Le rendement « réel » en résidu carboné (lors de la pyrolyse lente sur de la cellulose) se situe généralement entre 10 et 30 % à 800 °C (donc très en dessous du rendement théorique de 44,5 %). Il est variable selon le profil thermique utilisé [157] et surtout selon l’utilisation ou pas d’un pré-traitement [159,160].

A l’opposé de ce qui est envisagé dans le cas d’une carbonisation lente (c’est-à-dire un rendement maximal en carbone solide), les pyrolyses à vitesse de chauffe élevée ou faible temps de séjour (dite *fast pyrolysis*) sur du bois, sont utilisées pour produire des gaz ou des liquides [161,162]. Plus particulièrement, la pyrolyse flash de la cellulose amène à des rendements de 98 % en gaz non-condensables à 900 °C [163].

✓ Mécanisme de la décomposition thermique de la cellulose

La cellulose est classée dans les polymères à stabilité thermique « modérée ». Elle ne subit pas de fusion, ni de transition vitreuse de son réseau polymérique lors d’une montée en température, mais une décomposition chimique rapide par dépolymérisation. Tang et Bacon [164] ont proposé un mécanisme réactionnel en quatre étapes pour le domaine de température compris entre 25 °C et 650 °C (Figure I-24) permettant de décrire la carbonisation de la cellulose. Ce mécanisme, considéré comme la référence, est décrit ci-dessous:

- 1^{ère} étape : entre 25 °C et 150 °C a lieu la désorption physique de l’eau.
- 2^{ème} étape : entre 150 °C et 240 °C a lieu la déshydratation des unités de cellulose. Ce processus entraîne l’élimination des groupements –OH de la cellulose. Il est confirmé par des analyses de spectroscopie infrarouge [165].
- 3^{ème} étape : entre 240 °C et 390 °C, les liaisons glycosidiques C-O-C sont rompues, mais également certaines liaisons C-C. Cette étape majeure correspond à la perte de masse principale mesurée sur la figure I-23. Les réactions de dépolymérisation s’accompagnent de la formation d’un composé intermédiaire appelé le lévoglucosan (molécule en $C_6H_{10}O_5$) et conduisent à la formation de dégagements gazeux d’eau, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.
- 4^{ème} étape : au-delà de 400 °C a lieu l’étape dite d’aromatisation. A ce stade, l’hypothèse généralement admise [164] est la formation d’un résidu carboné constitué d’intermédiaires à 4 atomes de carbones qui vont se recombinaient entre eux pour former des groupements polyaromatiques de type graphitique grâce à une élimination de l’hydrogène sous forme d’ H_2 (condensation), d’hydrocarbure (CH_4) ou d’eau.

L’évolution de la composition élémentaire massique en carbone, oxygène et hydrogène pour différentes températures de pyrolyse sous atmosphère inerte est donnée au tableau I-13. L’augmentation de la teneur en carbone et la diminution de celles en oxygène et hydrogène entre 400 °C et 850 °C sont mis en évidence. Il convient également de noter qu’il reste encore plus de 3 % en oxygène après un traitement à 850 °C.

	Temperature (°C)					
	370	420	550	650	750	850
Carbon	84.8	88.9	91.8	93.8	95.4	95.8
Hydrogen	4.55	3.69	3.01	2.27	1.40	0.86
Oxygen (as the difference)	10.65	7.41	5.19	3.93	3.20	3.34

Tableau I-13: Compositions élémentaires massiques du résidu de la pyrolyse d’une fibre de cellulose en fonction de la température [166].

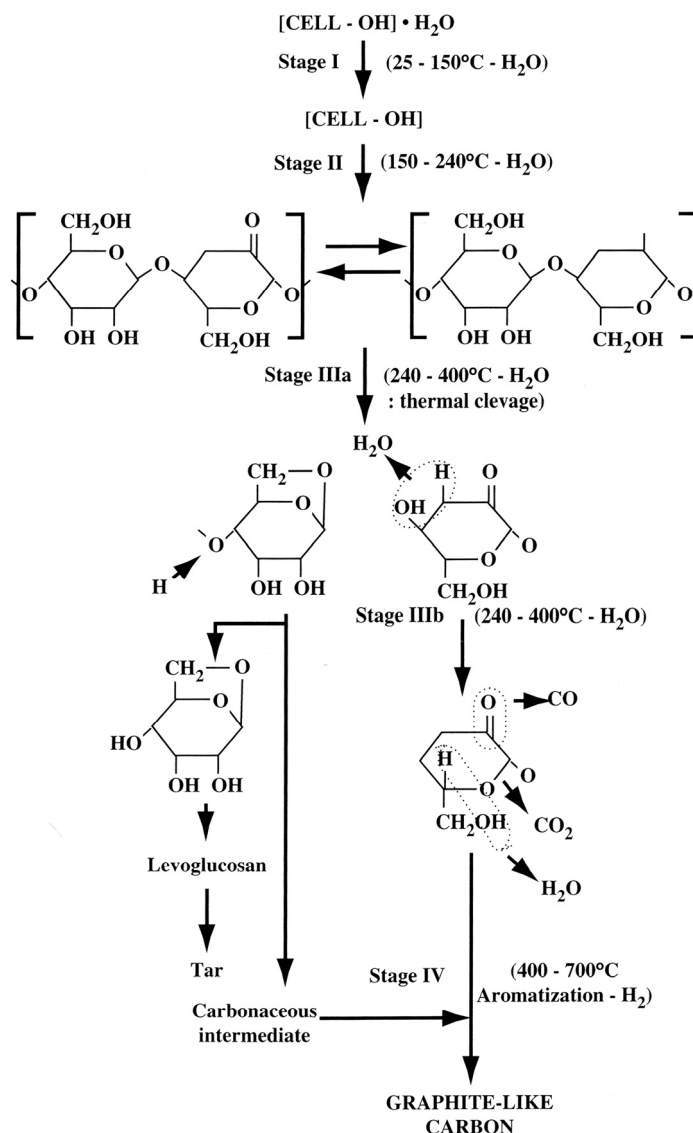


Figure I-24: Mécanisme réactionnel de la décomposition de la cellulose sous atmosphère inerte [164]

4.3.2. Les fibres de carbone ex-rayonne

Les recherches pour élaborer des fibres de carbones ont réellement débuté dans les années 60. De nombreuses études ont été menées à cette époque pour synthétiser des filaments de carbone, en pyrolysant des fibres naturelles de cellulose régénérée (de type rayonne) [166] ou synthétiques (de type polyacrylonitrile noté PAN) [157] à l'aide d'un traitement thermique contrôlé. L'intérêt majeur des fibres de carbone est de présenter d'excellentes propriétés thermomécaniques avec notamment une valeur élevée du module de Young (E), une très forte résistance à la rupture, associée à une grande stabilité en température. Leur bonne tenue mécanique est liée à leur structure moléculaire. En effet, la rupture de la fibre a lieu lorsque les liaisons chimiques covalentes constituant les plans de graphènes se rompent, or l'énergie de liaison entre atomes de carbone est élevée ce qui permet un allongement de 10 à 20 % avant la rupture [167]. La Snecma a travaillé sur l'optimisation des fibres ex-rayonne et a montré l'importance d'adjuvants comme les composés organosiliciés avant le traitement thermique [169].

Les fibres de carbone sont préparées par des techniques de filature suivie d'une pyrolyse, et sont arrangées en fils, trames, tissus voire en câbles comprenant jusqu'à 320 000 filaments. Elles sont la plupart du temps utilisées comme fibres de renforts notamment pour les matériaux composites (25 000 t/an en 2005) [169]).

Une comparaison des principales caractéristiques physiques à 20 °C de 4 filaments de carbone (2 ex-PAN et 2 ex-cellulose) est donnée dans le tableau I-14. On se rend compte que les propriétés physiques, d’origine électronique, thermique et mécanique varient considérablement. Elles dépendent notamment de la nature du précurseur et de la présence ou pas d’une étape de graphitisation. En effet, des travaux [157] ont déjà démontré que ces propriétés sont reliées au développement des ensembles polyaromatiques plans constituant les cristallites.

A l’heure actuelle, les fibres ex-PAN sont les plus commercialisées en partie grâce à des coûts de production plus faibles.

Type de fibres de carbonées	HTT (°C)	Diamètre filaments (μm)	Densité (g/cm ³)	Résistivité électrique (μΩ.m)	Conductivité thermique (W/m.K)	E : Module d'élasticité (GPa)	α : Résistance à la rupture (MPa)
<i>Fibres ex-PAN</i>							
Zoltek (Panex33)	1350	7,0	1,80	15	20	235	3100
Toray (T1000)	1600	5,0	1,85	14	32	300	6500
<i>Fibres ex-Cellulose</i>							
TC2 (Snecma)	1200	6,5	2,00	50	3	35	1200
FC2 (Snecma)	2500	6,0	1,60	5	-	70	2100

Tableau I-14 : Principales caractéristiques physiques de différentes fibres de carbone à 295 K [157]
(HTT : plus haute température de traitement atteinte).

4.3.3. Les charbons issus de la biomasse

A titre indicatif il convient de présenter brièvement les charbons élaborés par carbonisation d’une biomasse. La pyrolyse de précurseurs cellulosiques est largement mise en œuvre dans la préparation des charbons actifs. Le bois et les coques de noix de coco sont les principaux précurseurs utilisés (environ 45 %) dans cette industrie [170,171]. La première étape de la production consiste en une carbonisation de cette biomasse constituée d’au moins 40 % en cellulose. Le procédé d’élaboration comprend également une étape d’activation. Elle est dite physique si elle s’effectue à haute température en présence d’un gaz oxydant (vapeur d’eau ou dioxyde de carbone). Elle est chimique si on traite le précurseur avec un agent chimique (typiquement de l’acide phosphorique) qui va ensuite réagir avec la matière première. Ces traitements ont pour but de développer et de moduler la porosité du carbonisat et notamment de conduire à une très haute surface spécifique. Les charbons actifs présentent des volumes microporeux compris entre 0,4 et 0,8 cm³/g et des surfaces spécifiques entre 1000 et 2000 m²/g.

Les charbons actifs ont une structure appropriée pour l’adsorption de molécules. Ils sont utilisés sous forme de poudres, grains ou de bâtonnets et sont principalement mis en œuvre pour l’adsorption de matière organique dans les procédés de purification. Leur application principale concerne le traitement des eaux destinées à la consommation humaine, ce qui correspond à une production (en pleine croissance) d’environ 270 000 t en 2002 [172].

II - Synthèse chimique et séchage de gels nanostructurés organiques à base d'acétate de cellulose

II-1. Introduction	48
II-2. Description du système	49
2.1. <i>Composition chimique du système</i>	49
2.1.1. Le précurseur: l'acétate de cellulose	49
2.1.2. Le réactif réticulant: un isocyanate polyfonctionnel	51
2.1.3. Le catalyseur: le dibutyltin dilaurate	53
2.1.4. Le solvant de synthèse: l'acétone	53
2.2. <i>Réactions chimiques</i>	53
2.2.1. Généralités sur les isocyanates	53
2.2.2. Réticulation chimique de l'acétate de cellulose	55
2.2.3. Réactions secondaires envisageables.	56
II-3. Etude de la Gélification	58
3.1. <i>Conditions de l'étude</i>	58
3.1.1. Protocole chimique et paramètres de la synthèse	58
3.1.2. Stoechiométrie de la réaction	60
3.1.3. Grandeurs caractéristiques de gélification	61
3.2. <i>Résultats expérimentaux</i>	62
3.3. <i>Discussions</i>	65
3.3.1. Influence du taux de réticulation	65
3.3.2. Influence du degré de polymérisation de l'acétate de cellulose	68
3.3.3. Influence de la concentration en acétate de cellulose	69
3.3.4. Influence de la quantité en catalyseur	71
3.3.5. Influence de la nature du catalyseur	72
3.4. <i>Conclusions sur la gélification</i>	73
II-4. Séchage par extraction supercritique	74
4.1. <i>Introduction</i>	74
4.2. <i>Résultats expérimentaux</i>	75
4.2.1. Protocole expérimental de séchage	75
4.2.2. Observations générales	75
4.2.3. Retraits volumiques et facteurs de densification	77
4.2.4. Impact du taux de réticulation sur la densité de l'aérogel	79
4.2.5. Impact de la concentration en acétate de cellulose sur la densité de l'aérogel	80
4.2.6. Etude du phénomène de contraction des gels	81
4.3. <i>Conclusions sur le séchage des gels chimiques d'acétate de cellulose</i>	84

II-1. Introduction

Les voies d'élaboration de structures tridimensionnelles nanostructurées à base de polymères cellulosiques sont encore peu décrites dans la littérature. La première étape du procédé d'élaboration des matériaux de type aérogels consiste en la synthèse d'un gel. Des gels de type physique (cf. I.3), aussi bien à base de cellulose [100] que de dérivés cellulosiques comme l'acétate de cellulose [104] ont déjà été synthétisés et séchés. Les matériaux obtenus sont légers, ultraporeux mais ils sont macroporeux. Il est vraisemblable que le séchage de gels physiques à base de polymères cellulosiques conduise après séchage à des matériaux similaires présentant des tailles de pores trop grandes pour les applications envisagées. Les gels de type chimique (cf. I.3) sont privilégiés dans l'élaboration des aérogels car les liaisons covalentes garantissent la plupart du temps une meilleure tenue mécanique lors de l'étape de séchage (conservation de la forme) [5].

Dans le cadre de ce travail, on souhaite élaborer des matériaux nanostructurés mésoporeux. L'élaboration de gels chimiques à l'aide du protocole sol-gel (classiquement employé pour la synthèse des aérogels) à base de polymères cellulosiques semble donc être une voie plus appropriée pour l'élaboration de ces matériaux. Ici, contrairement aux systèmes connus, le précurseur initial est déjà un polymère et non un monomère. La gélification chimique correspond donc à des réactions dites de réticulation des chaînes, ce qui transforme la structure linéaire initiale du polymère en une structure tridimensionnelle.

La réticulation directe de la cellulose par l'intermédiaire d'un procédé sol-gel apparaît assez délicate à mettre en œuvre. Comme il a été montré précédemment (I.3.3.2), la plupart des réactions de ce type s'effectue en phase hétérogène (cellulose et réticulant dans des phases différentes). Or, pour envisager une synthèse sol-gel, il faut au préalable dissoudre la cellulose dans un solvant adéquat afin d'ensuite synthétiser les ponts entre les chaînes du polymère. Les solvants directs de la cellulose sont rares (cf. I.2.2.3) et leur compatibilité chimique avec un éventuel réticulant reste à démontrer.

Une alternative consiste à utiliser un polymère synthétique obtenu à partir de la cellulose. En effet, en substituant les fonctions hydroxyles de la cellulose par d'autres groupements chimiques, on obtient entre autres, les acétates de cellulose. Ceux-ci présentent des propriétés physico-chimiques propres, notamment en terme de solubilité. Plus particulièrement, les diacétates de cellulose ($DS_{\text{acétyle}} = 2,4$) ont l'avantage d'être solubles dans l'acétone (cf. I.2.3.3). Cette propriété a notamment été mise à profit par Tan et al. [128] pour l'élaboration de gels chimiques à base d'esters organiques de cellulose (acétate ou acétate butyrate). La réticulation de ces esters de cellulose est réalisée à l'aide d'un isocyanate classique polyfonctionnel (le toluène-2,4-diisocyanate) afin de former des ponts uréthannes entre les chaînes. Les gels chimiques cellulosiques élaborés par cette voie et séchés en conditions supercritiques sont peu décrits. Cependant, la seule investigation structurale (par adsorption d'azote) réalisée pour l'heure sur ce type d'aérogels conclue à la présence d'un réseau essentiellement mésoporeux [128].

Il convient également de rappeler que ces réactions s'apparentent à celles mises en jeu dans la synthèse des gels de polyuréthane [48], obtenus par des réactions similaires entre des polyols et des isocyanates (cf. I.1.4.2). Des matériaux mésoporeux et nanostructurés sont obtenus par cette voie. De part cette texture, ils présentent des propriétés thermiques prometteuses, notamment pour la super isolation [49,50]. Tout ceci nous conforte dans l'idée de développer cette voie pour réticuler l'acétate de cellulose et synthétiser des structures solides nanostructurées et des réseaux mésoporeux.

Dans le cadre de ce travail et en s'inspirant de ces recherches, un nouveau système chimique basé sur la réticulation de l'acétate de cellulose est évalué. Chaque étape intervenant dans le procédé d'élaboration (gélification et séchage) est décrite dans le chapitre II. Des premières corrélations empiriques entre les formulations chimiques et les résultats (cinétiques et réactionnels) de la gélification sont mises en évidence.

II-2. Description du système

Le système chimique étudié dans le cadre de cette thèse, amenant à des gels polymériques organiques par réticulation de l'acétate de cellulose, est relativement nouveau. Par conséquent, ce paragraphe présente en détails chacune des espèces chimiques intervenant dans le protocole sol-gel mis en place. Les réactions chimiques qui ont lieu lors de la gélification, ainsi que les différentes réactions secondaires envisageables, sont également décrites dans ce paragraphe.

2.1. Composition chimique du système

Le principe d'élaboration des gels chimiques nanostructurés par voie sol-gel a été présenté au chapitre I (I.1.2.2). Les différentes espèces chimiques utilisées pour la synthèse sont le précurseur organique, le réactif, le catalyseur et le solvant.

2.1.1. Le précurseur: l'acétate de cellulose

Les acétates de cellulose (CAS [9004-35-7]) sont les précurseurs polymériques employés dans le protocole sol-gel mis en place. Leur structure chimique est rappelée en figure II-1.

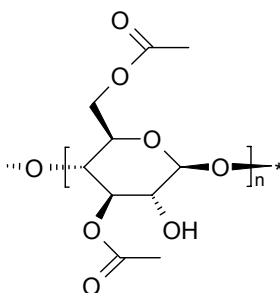


Figure II-1: Structure de l'acétate de cellulose [81]

Le polymère se présente sous la forme d'une fine poudre blanche. Deux acétates de cellulose d'origine commerciale (Aldrich référence 180955 et 419028) ont été utilisés pour les gélifications. Ils sont classiquement utilisés dans l'industrie pour l'élaboration de revêtements transparents préparés à partir de solutions polymériques [80]. Le fournisseur caractérise les polymères par le % massique en acétyle et par la masse moléculaire en nombre (M_n). Cette masse molaire, déterminée par la méthode de chromatographie sur gel perméable, correspond à une moyenne arithmétique des masses molaires des chaînes (cf. I.2.2.2). Le degré de polymérisation en nombre (DP_n) est égal au rapport de la masse moléculaire moyenne (M_n) avec la masse molaire du motif élémentaire (M en g/mol). M n'est pas connue mais dépend du degré de substitution en hydroxyle (DS_{OH}) et en acétyle ($DS_{acétyle}$). Sachant que le degré total de substitution est forcément égal à 3 (cf. I.2.3.3), on obtient les trois relations suivantes:

$$DS_{OH} + DS_{acétyle} = 3 \quad \text{Equation II-1}$$

$$M = (6 + 2DS_{acétyle}).M_C + (2 + DS_{OH} + 2DS_{acétyle}).M_O + (7 + DS_{OH} + 3DS_{acétyle}).M_H \quad \text{Equation II-2}$$

$$DP_n = M_n/M \quad \text{Equation II-3}$$

M_C (égale à 12,0 g/mol), M_O (égal à 16,0 g/mol) et M_H (égal à 1,0 g/mol) sont respectivement les masses molaires du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Des analyses complémentaires ont été menées afin de caractériser avec précision le $DS_{acétyle}$ car le % massique en hydroxyle n'est pas connu. Les analyses ont été réalisées au centre de recherche de LENZING (dans le cadre du projet européen AEROCELL). Un protocole similaire à la méthode standard (ASTM D871-96 [173]) est employé afin d'obtenir le $DS_{acétyle}$ (et le DS_{OH} à partir de l'équation II-1). Ceci permet de calculer M , puis de déterminer le DP_n à partir de l'équation II-3. L'ensemble des valeurs correspondantes caractérisant la structure des chaînes

polymériques utilisées dans la thèse est résumé dans le tableau II-1. Le degré de substitution en acétyle joue un rôle primordial pour la solubilisation du polymère. L'acétone est un solvant des acétates de cellulose uniquement dans la gamme de $DS_{\text{acétyle}}$ compris entre 2,2 et 2,7. Les deux polymères utilisés ont des $DS_{\text{acétyle}}$ de 2,4. Ils sont donc bien solubles dans l'acétone. De plus, ils présentent le même motif élémentaire, les mêmes substitutions, et ne diffèrent que par la longueur de chaîne.

	M_n (fournisseur)	DS_{acétyle} (mesuré à LENZING)	DS_{OH} (calculé)	M (g/mol) (calculée)	DP_n (calculé)
réf: 18095-5 (Sigma Aldrich)	30 000	2,40	0,60	262,8	115
réf: 41902-8 (Sigma Aldrich)	50 000	2,42	0,58	263,4	190

Tableau II-1: Caractéristiques des acétates de Cellulose utilisés

Les DP_n des acétates de cellulose sont inférieurs à ceux de la cellulose pure (cf. I.2.2.2). En effet, le procédé d'acétylation entraîne également une hydrolyse partielle des chaînes. Cette réduction de la longueur de la chaîne facilite leur dissolution et améliore l'homogénéité des solutions de polymère (par rapport à de la cellulose en solution pour une même concentration [81]).

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'acétate de cellulose (référence 18095-5) utilisé comme précurseur du procédé sol-gel (Figure II-2), confirme l'existence des fonctions hydroxyles sur la chaîne (mise en évidence également par la valeur du DS_{OH}). Bien entendu, l'intensité du pic de vibration de valence des fonctions alcools (vers 3500 cm⁻¹) est beaucoup moins intense que pour une cellulose pure (possédant un DS_{OH} de 3), car une grande partie des groupements hydroxyles a été transformée en groupements acétates. On retrouve également le pic caractéristique de la vibration de valence des doubles liaisons C=O à 1750 cm⁻¹. Ce pic n'existe pas pour la cellulose: il ne peut provenir que des groupements acétates (COCH₃) greffés lors de l'acétylation de la cellulose (cf. I.2.3.2).

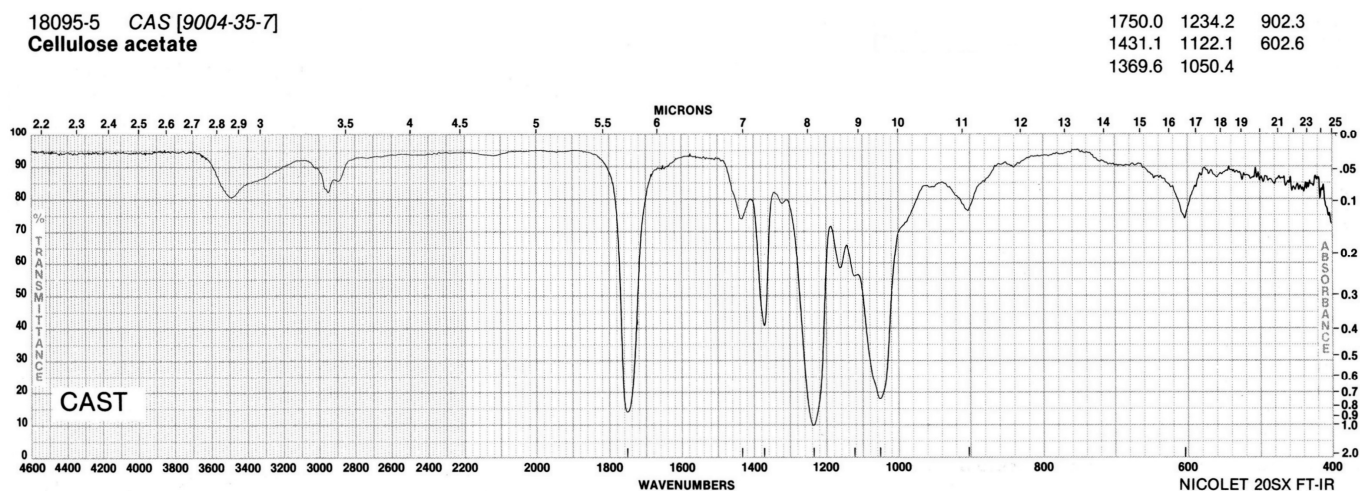


Figure II-2: Spectre à transformée de Fourier infrarouge de l'acétate de cellulose commercial [174]

Les deux chaînes décrites ci-dessus diffèrent en terme de M_n. Ceci a un impact notable sur la viscosité des solutions polymériques correspondantes. On peut rappeler la relation générale de Mark-Houwink-Sakurada [67] (Equation II-4) applicables aux solutions de polymère, qui permet de relier la masse molaire viscosimétrique M_v à la viscosité intrinsèque (noté $[\eta]$ en dL/g). Les constantes sans unités K et a doivent être déterminées expérimentalement pour chaque système polymère-solvant.

$$[\eta] = K.M_v^a \quad \text{Equation II-4}$$

Pour les acétates de cellulose, il a été mis en évidence une relation directe entre la viscosité intrinsèque (en dL/g) et la masse molaire en nombre M_n [81,175]:

$$[\eta] = 8,97.10^{-5}.M_n^{0,90} \quad \text{Equation II-5}$$

Cette relation est valable à 298 K uniquement pour le système acétone-acétate de cellulose, pour les diacétates ($DS_{\text{acétyle}}$ voisin de 2,4) et pour des masses molaires inférieures à 115.10^3 g/mol. Elle est donc applicable aux deux acétates de cellulose utilisés dans le cadre de ce travail.

D'autre part, les viscosités dynamiques de ces deux polymères ont été mesurées à l'aide de la méthode standard de chute de billes (ASTM D 1343 [84]) par Aldrich, à partir de solutions à 20 % en masse d'acétate de cellulose dans un solvant constitué d'acétone et d'éthanol en proportions volumiques respectives 9:1. Les valeurs correspondantes des viscosités intrinsèques calculées et des viscosités dynamiques mesurées pour les deux polymères utilisés sont résumées dans le tableau II-2.

	M_n	η (Pa.s) (Viscosité dynamique mesurée)	[η] (dL/g) (Viscosité intrinsèque calculée)
réf: 18095-5 (Sigma Aldrich)	30 000	1,14	0,96
réf: 41902-8 (Sigma Aldrich)	50 000	15,58	1,52

Tableau II-2: Viscosités des solutions d'acétate de cellulose

La masse molaire influe directement sur les viscosités des solutions d'acétate de cellulose dans l'acétone. Celles-ci sont d'autant plus visqueuses que la masse molaire M_n est grande. $M_n = 50\ 000$ (référence 41902-8) correspond aux solutions d'acétate de cellulose considérées comme hautement visqueuses. Au contraire, $M_n = 30\ 000$ (référence 18095-5) est la plus faible masse molaire disponible commercialement pour des acétates de cellulose et correspond donc aux solutions de plus « faibles » viscosités.

Des analyses élémentaires ont été réalisées sur les 2 précurseurs cellulodiques au service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Il apparaît que les valeurs mesurées et celles calculées à partir de la structure chimique déterminée sont relativement proches aux erreurs de mesures près. Ceci permet de valider les caractéristiques du tableau II-3.

	% C	% O	% H
Référence 18095-5 (CNRS Vernaison)	48,9	45,3	5,8
Référence 18095-5 (Calcul théorique)	49,3	45,1	5,6
Référence 41902-8 (CNRS Vernaison)	47,6	46,6	5,8
Référence 41902-8 (Calcul théorique)	49,3	45,0	5,7

Tableau II-3: Compositions élémentaires des acétates de cellulose

2.1.2. Le réactif réticulant: un isocyanate polyfonctionnel

L'agent réticulant utilisé est une forme polymérique du 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (CAS [9016-87-9]). Il s'agit d'un polyisocyanate aromatique (référence Lupranat® M20S fourni par BASF) appelé également MDI industriel (ou encore PMDI). C'est un oligomère (polymère de faible poids moléculaire) qui se présente sous la forme d'un mélange de plusieurs isomères selon les positions des

substituants sur les cycles aromatiques. Le MDI pur (CAS [101-68-8]) est peu stable à température ordinaire et fond à 38 °C. Il dimérise à faible température et précipite, ce qui rend son stockage difficile. L'avantage du PMDI est qu'il se présente sous la forme d'un liquide visqueux brun, facilement stockable, stable entre 0 et 60 °C et qui ne contient aucune trace de solvant. Il est par conséquent parfaitement adapté à une utilisation en laboratoire pour des réactions chimiques à température ambiante.

Le PMDI, comme tous les isocyanates, est un produit synthétique. Il est préparé par la condensation de l'aniline (amine aromatique) avec le formaldéhyde, ce qui produit un mélange d'amine oligomérique. Les fonctions amines sont ensuite transformées en fonctions isocyanates grâce à une étape de phosgénation (à partir de COCl_2) [176]. Le PMDI le plus courant obtenu par ce procédé présente une fonctionnalité et un nombre de motifs moyen de 2,7. C'est le cas du Lupranat® M20S utilisé dans cette étude.

Le contenu massique en groupement isocyanate ($\%_{\text{NCO}}$) a été mesuré par BASF selon une procédure standard (ASTM D5155-96 [177]). Il est de 31,8 % pour le Lupranat® M20S. On peut l'utiliser afin de déterminer avec précision la fonctionnalité moyenne (notée f) ainsi que la masse molaire moyenne de cet oligomère (notée M_{PMDI} en g/mol). L'équation II-6 relie la masse molaire et la fonctionnalité. M_{NCO} est la masse molaire d'un groupement isocyanate (égal à 42,0 g/mol).

$$\%_{\text{NCO}} \cdot M_{\text{PMDI}} = f \cdot M_{\text{NCO}} \quad \text{Equation II-6}$$

En se basant sur la structure chimique et plus particulièrement sur le nombre de sites possibles des groupements isocyanates sur un oligomère du PMDI formé de 3 cycles aromatiques, on arrive à l'équation II-7.

$$M_{\text{PMDI}} = (20 \cdot M_{\text{C}}) + f \cdot M_{\text{NCO}} + (14 \cdot M_{\text{H}} - f) \quad \text{Equation II-7}$$

M_{C} (égale à 12,0 g/mol) et M_{H} (égal à 1,0 g/mol) sont respectivement les masses molaires du carbone et de l'hydrogène. La résolution de ce système d'équation amène à $M_{\text{PMDI}} = 374,4 \text{ g/mol}$ et $f = 2,83$. La formule chimique moyenne correspondante pour le PMDI utilisé est représentée en figure II-3.

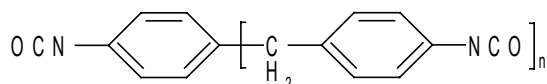


Figure II-3: Structure chimique du PMDI [51] ($n = 1,8$ pour le Lupranat® M20S)

La viscosité dynamique du Lupranat® M20S à 273 K est de 0,21 Pa.s et sa densité est de 1,23 g/cm³. Afin de vérifier la composition chimique, des analyses élémentaires ont été réalisées au service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Le tableau II-4 résume les différentes compositions massiques mesurées expérimentalement et celles calculées à l'aide de la structure chimique déterminée précédemment.

	% C	% O	% N	% H
Mesures expérimentales (CNRS Vernaison)	72,0	12,7	11,1	4,2
Calculs (formule chimique supposée)	73,2	12,1	10,6	4,1

Tableau II-4: Compositions élémentaires massiques du Lupranat® M20S

Les compositions mesurées et calculées sont relativement proches, la différence étant certainement liée aux erreurs de mesure. On peut raisonnablement considérer que la structure chimique proposée est correcte.

Les polyisocyanates aromatiques -toluène-2,4-diisocyanate (TDI) et PMDI principalement- sont largement utilisés (pour plus de 90 %) dans l'élaboration des polyuréthannes. En effet, le groupement isocyanate d'un cycle aromatique est plus réactif vis-à-vis des groupements hydroxyles ou de l'eau que ceux d'un cycle aliphatique [52]. Plus particulièrement, le PMDI décrit ici est principalement utilisé dans l'élaboration de mousses isolantes et de mousses à forte densité. On l'utilise également pour l'obtention de mousses semi-rigides dans l'industrie automobile et dans l'isolation sonore.

Le PMDI a également été privilégié par rapport au TDI pour des raisons de sécurité lors des synthèses au laboratoire. En effet, le PMDI est un composé classé comme nocif (X_n) contrairement au TDI considéré comme très toxique (T+).

2.1.3. Le catalyseur: le dibutyltin dilaurate

La formation des liaisons uréthannes a lieu naturellement avec une vitesse de réaction assez lente. Il est nécessaire d'activer ces réactions. Cette activation est d'autant plus nécessaire ici que les esters de cellulose sont à faible teneur en OH primaire. Un catalyseur organométallique à base d'étain, appelé dibutyltin dilaurate (CAS [77-58-7]) a été utilisé pour les synthèses. Il est classiquement employé pour l'élaboration des mousses rigides de polyuréthane [52]. Sa structure chimique est rappelée en figure II-4. Il sera noté DBTDL dans la suite du document.

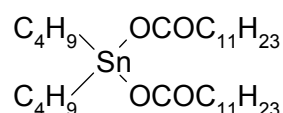


Figure II-4: Structure chimique du dibutyltin dilaurate

2.1.4. Le solvant de synthèse: l'acétone

De l'acétone (CAS [67-64-1]) d'origine commerciale (de type HPLC 99,8 %, Acros) avec une teneur en eau inférieure à 0,1 % a été utilisée pour toutes les synthèses des gels dans le cadre de la thèse. L'acétone est un solvant polaire, capable de dissoudre l'ensemble des constituants intervenant dans la synthèse sol-gel mise en place (acétate de cellulose, isocyanate et catalyseur). D'autre part, l'acétone est un solvant miscible avec le CO₂ supercritique, c'est-à-dire compatible avec le procédé envisagé de séchage des gels. Il n'est donc pas nécessaire de procéder à des échanges de solvant, souvent longs à mettre en œuvre, avant de sécher les gels. La faible teneur en eau du solvant doit permettre d'éviter d'une part des réactions secondaires avec l'isocyanate utilisé pour réticuler l'acétate de cellulose (cf. II.2.2.3), et d'autre part, éviter des problèmes d'extraction car l'eau n'est pas soluble dans le CO₂ supercritique (cf. II.2.2.3).

2.2. Réactions chimiques

2.2.1. Généralités sur les isocyanates

Les isocyanates sont des espèces chimiques synthétiques, très réactives, qui permettent entre autres l'élaboration des liaisons uréthannes. Ils se caractérisent par une double liaison N=C fortement polarisée comme en témoignent les 3 formes mésomères de plus fortes probabilités (Figure II-5).

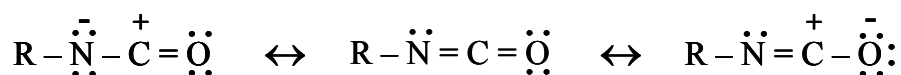


Figure II-5: Formes mésomères du groupement isocyanate

Celles-ci mettent en évidence le caractère électrophile du carbone central du groupement. La fonction NCO présente un pic typique d'absorbance en spectroscopie infrarouge entre 2200 et 2300 cm⁻¹. La

répartition électronique du groupement isocyanate favorise les réactions d'addition sur la double liaison C=N. Ainsi, les isocyanates réagissent avec la plupart des composés protiques selon le bilan général suivant:

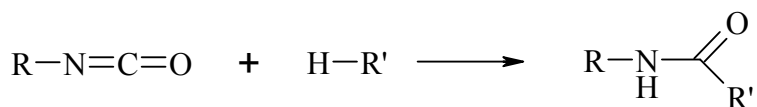


Figure II-6: Réactivité des isocyanates vis à vis des molécules protiques

On peut citer les réactions des isocyanates avec les amines primaires ou secondaires qui donnent des urées substituées ou uréines. La fonction amide est synthétisée par réaction d'un isocyanate avec un acide carboxylique. Lorsque le composé protique est un alcool, la réaction conduit aux **uréthannes** (encore appelés **carbammates**) [176] :

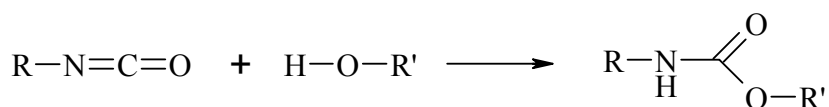


Figure II-7: Bilan de la réaction uréthane

Les isocyanates furent synthétisés pour la première fois en 1849 par le chimiste français Charles-Adolphe Wurtz [178]. Celui-ci les utilisa dans une réaction de formation d'uréthane afin de caractériser un glycol. Otto Bayer a étudié en 1937 [179] les diverses réactions entre des polyols et de nombreux diisocyanates pour l'élaboration de polymères linéaires, ramifiés ou encore réticulés. Il est considéré comme l'inventeur des polyuréthannes. Ces réactions eurent leurs premières applications industrielles pour l'élaboration de fibres synthétiques et élastomères en substitution du caoutchouc naturel pendant la seconde guerre mondiale.

La réaction uréthane est exothermique. La vitesse de celle-ci varie en fonction de la classe de l'alcool. Les polyols avec des fonctions hydroxyles primaires ont les meilleures cinétiques réactionnelles. Ils réagissent environ dix fois plus vite que les polyols similaires possédant des fonctions hydroxyles secondaires [51,52]. Les vitesses de réaction dépendent également du catalyseur employé [52].

La grande réactivité des isocyanates se manifeste également dans leur tendance à réagir avec eux-mêmes pour donner des dimères ou des trimères. Le phénomène se rencontre notamment avec les isocyanates aromatiques, à température ambiante. La réaction de dimérisation par cycloaddition amène à des composés de type uretdiones (illustré en figure II-8) :

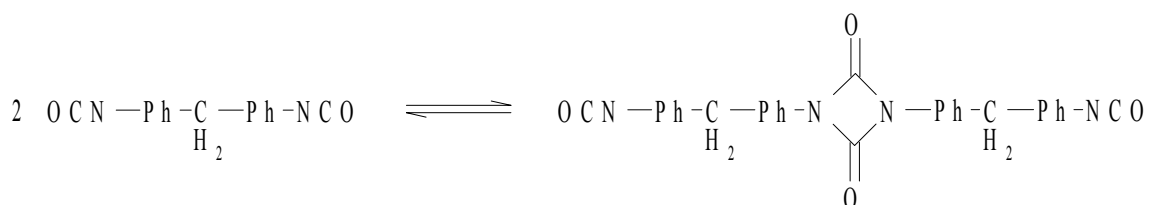


Figure II-8: Dimérisation du MDI

Cette réaction est courante pour le MDI pur et s'explique par sa structure cristalline ordonnée avec des molécules alignées à l'état solide et des fonctions isocyanates en « vis-à-vis ». Cette addition a lieu sans catalyseur et souvent lors d'un stockage prolongé du réactif car la réaction est relativement lente. La structure symétrique des dimères à base de MDI a été observée notamment par des analyses aux rayons X [180].

Le PMDI est stable même après de longues périodes de stockage, et ne conduit pas à une dimérisation spontanée [51]. En revanche, en présence d'un catalyseur (sels alcalins d'acétate de potassium ou de calcium), il subit une réaction de trimérisation, comme illustré en figure II-9. Le trimère obtenu (appelé encore isocyanurate) est relativement stable thermiquement (entre 150 et 200 °C), si bien que cette réaction est mise à profit dans la fabrication de mousses rigides stables à hautes températures et notamment en terme de résistance au feu.

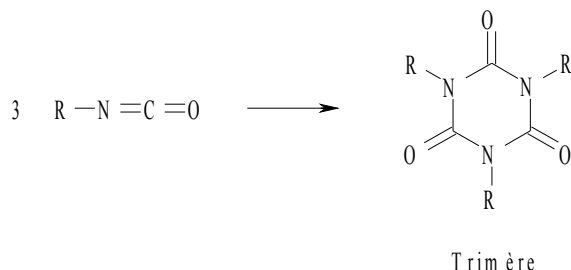


Figure II-9: Trimérisation des isocyanates

A haute température ou en présence d'un catalyseur (oxydes de phosphine ou pyridine) il peut se produire une condensation de deux fonctions isocyanates avec un dégagement de dioxyde de carbone pour donner une carbodiimide très stable :

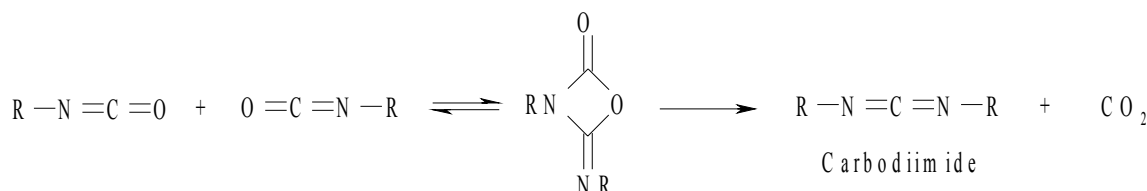


Figure II-10: Carbodiimidization des isocyanates

Les réactions indésirables les plus probables lors de la synthèse des uréthannes peuvent se produire en présence d'eau, d'acides ou encore entre un groupement isocyanate et une liaison uréthane. Elles sont décrites dans la suite (cf. II.2.2.3).

2.2.2. Réticulation chimique de l'acétate de cellulose

✓ Introduction

Les réactions entre les fonctions hydroxyles des polymères cellulosiques et les fonctions isocyanates ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Elles amènent à la formation d'espèces chimiques appelées carbamates de cellulose. Les premiers furent préparés par réaction de la cellulose avec du phényle isocyanate [181] dans de la pyridine et en présence d'un catalyseur aminé, mais également à partir d'acétate de cellulose [182]. Cette dernière réaction est notamment employée dans les procédures standards de caractérisation des acétates de cellulose (ASTM D871-96 [173]). Les fonctions hydroxyles de l'acétate de cellulose réagissent avec du phényle isocyanate, puis on dose par spectroscopie UV le carbamate aromatique formé, ce qui permet de quantifier les fonctions alcools du polymère.

Les réactions avec un isocyanate mono-fonctionnel n'amènent pas à une réticulation mais à des substitutions sur la chaîne (ou greffage). Il existe différents exemples dans la littérature [183,184] de synthèses d'uréthannes à partir de précurseurs cellulosiques. Ceux-ci permettent de confirmer la bonne réactivité des groupements hydroxyles des polymères cellulosiques avec les isocyanates aromatiques et aliphatiques. De plus, le dibutyltin dilaurate est souvent utilisé comme catalyseur pour la formation des uréthannes en raison de son activité catalytique pour la réaction entre un isocyanate et une fonction hydroxyle d'un polymère cellulosique [185].

✓ *Bilan réactionnel de la réticulation de l'acétate de cellulose*

Le réactif réticulant utilisé dans cette étude est un isocyanate polyfonctionnel. Celui-ci est donc capable de réagir avec au moins deux groupements alcools pour former des ponts entre les chaînes du précurseur. La distribution moyenne des groupements hydroxyles sur les différents sites de substitution pour les diacétates de cellulose est connue (Tableau I-10 [81]). En l'utilisant, on peut estimer que la proportion du nombre d'alcools secondaires sur le nombre d'alcools primaires par motif du polymère est d'environ 1,15, ce qui signifie que plus de la moitié des fonctions alcools de l'acétate de cellulose qui vont réagir sont des alcools secondaires. Or, comme nous venons de le voir, la classe de l'alcool joue un rôle primordial sur sa réactivité (en terme cinétique) vis-à-vis de la réaction uréthane. Les alcools secondaires sont moins favorisés cinétiquement que les alcools primaires [51,52] car moins accessibles. Un catalyseur est donc d'autant plus nécessaire pour activer la réaction. Le schéma réactionnel pour la réticulation du précurseur est illustré en figure II-11.

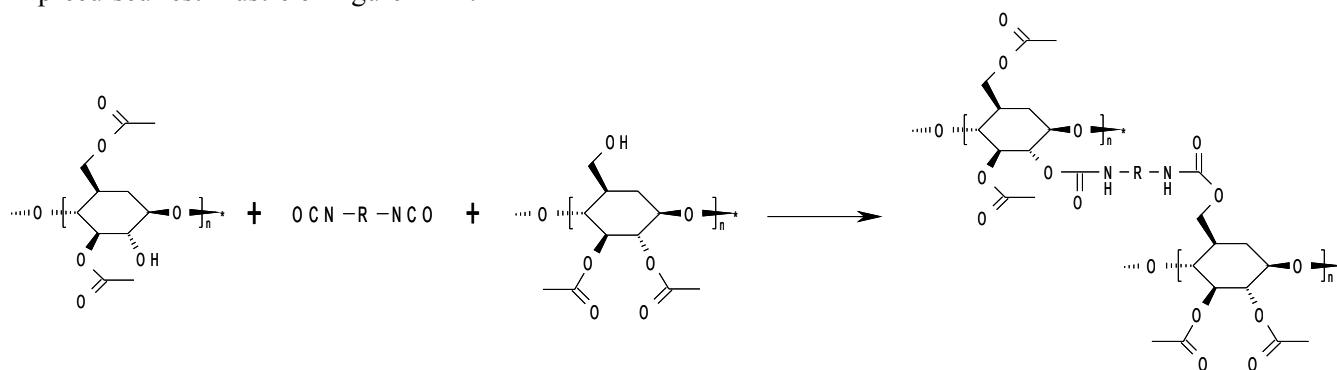


Figure II-11: Schéma de la réticulation de l'acétate de cellulose

Bien entendu, il s'agit d'un bilan simplifié. Il y aura préférentiellement réticulation et non pas greffage d'un di-uréthane sur la chaîne. En effet, il est peu probable pour des raisons stériques que les réactions entre les fonctions isocyanates d'une même molécule de PMDI avec les différentes fonctions alcools d'une même chaîne d'acétate de cellulose aient lieu, mais il n'est tout de même pas impossible que certaines chaînes se recroquevillent et subissent un pontage interne.

2.2.3. Réactions secondaires envisageables.

Les isocyanates peuvent également réagir avec d'autres espèces protiques éventuellement présentes dans le milieu réactionnel. On pense plus particulièrement à la réaction avec les fonctions uréthanes synthétisées et avec l'eau. Ces deux réactions secondaires connues sont les plus probables dans le cadre des synthèses menées.

✓ *Réaction avec les uréthanes*

En présence de proportions stœchiométriques ou avec un excès de groupements hydroxyles, la réaction entre un polyol et un isocyanate est exclusivement la réaction uréthane [51,52]. Cependant, les liaisons uréthanes possèdent des fonctions amines secondaires qui peuvent à leur tour réagir avec un isocyanate. La cinétique de cette réaction dépend des quantités introduites et de la température. Expérimentalement, elle a lieu uniquement en présence d'un excès d'isocyanate. Elle conduit alors aux allophanates selon le bilan général en figure II-12. A titre d'illustration, il a été mesuré [186] une conversion de 20 % des uréthanes en allophanates lorsqu'on fait réagir un excès de MDI (ratio $[NCO]/[OH]$ de 2) avec du 1-butanol à 10 °C au bout de 4 heures. La conversion passe à 40 % dans ces mêmes conditions pour une température de 50 °C. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour la formation des liaisons uréthane, sa nature influe grandement sur la sélectivité et notamment sur la proportion finale allophanate/uréthane. La bonne sélectivité du dibutyltin dilaurate en faveur des allophanates a été mise en évidence [187] pour des réactions à 100 °C (ratio $[NCO]/[OH]$ de 1,5).

Cette réaction est notamment utilisée dans des procédés industriels avec du PMDI [188] en présence d'un catalyseur métallique à 90 °C pour l'élaboration d'allophanates aromatiques.

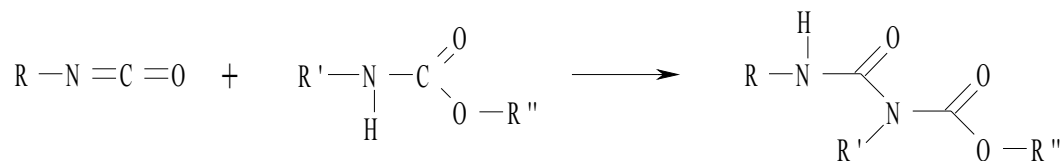


Figure II-12: Formation d'un allophanate

✓ Réaction avec l'eau

La réaction avec l'eau (Figure II-13) entraîne la formation d'un composé intermédiaire instable appelé acide carbamique, suivi d'un dégagement de dioxyde de carbone et de la formation d'une urée (ou urée disubstituée).

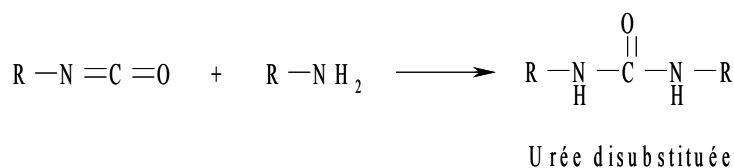
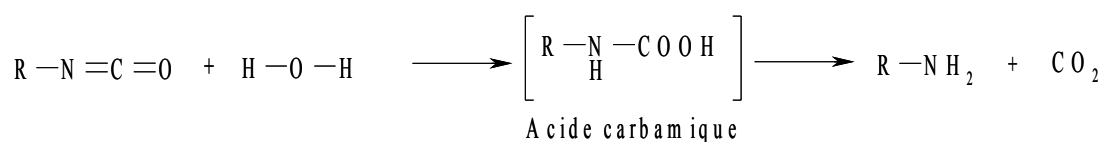


Figure II-13: Réaction des isocyanates avec l'eau

Cette urée peut à son tour réagir avec un groupement isocyanate pour former une biuret (Figure II-14).

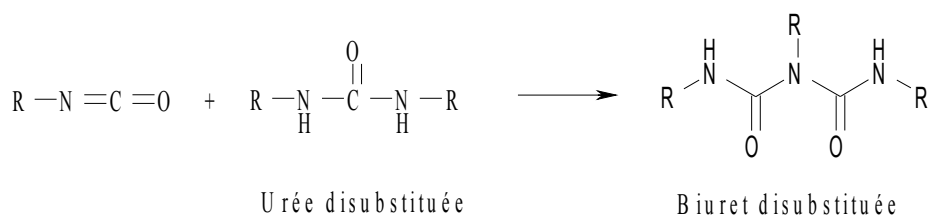


Figure II-14: Formation des biurets

Ainsi de suite, on effectue une polymérisation amenant à des polyurées. Ce phénomène est d'autant plus favorisé lorsqu'on utilise un réactif polyfonctionnel ou un excès en isocyanate. La réaction avec l'eau est parfois souhaitée car elle produit du CO₂, considéré comme un agent d'expansion pour certaines mousses, si bien que certaines formulations industrielles de polyuréthanes modifiés incluent de l'eau.

Dans notre cas, on s'assure que le milieu réactionnel est totalement anhydre. Pour ce faire, un tamis moléculaire de 3 angströms est utilisé lors du stockage du solvant afin de piéger les traces d'eau éventuellement présentes dans l'acétone.

La seule réaction secondaire envisageable dans notre étude est donc la formation d'allophanate.

II-3. Etude de la Gélification

Le protocole de gélification, les paramètres chimiques étudiés ainsi que les différents résultats expérimentaux concernant la synthèse des gels sont présentés dans cette partie.

3.1. Conditions de l'étude

3.1.1. Protocole chimique et paramètres de la synthèse

✓ Introduction

L'un des objectifs de la thèse est d'identifier un système chimique permettant l'obtention de matériaux nanostructurés de type aérogels à base de polymères cellulotiques. Initialement, une campagne d'expériences avec différentes formulations « exploratoires » a donc été réalisée. Ces essais de faisabilité ont permis de confirmer que les réactifs sélectionnés conduisent à une gélification de type chimique grâce à une réticulation. Ces synthèses ont également permis d'identifier plusieurs paramètres chimiques et de fixer pour chaque paramètre des « bornes opératoires ».

✓ Paramètres chimiques de la synthèse

- Le **% massique en acétate de cellulose noté %AC**, est défini comme le rapport entre la masse d'acétate de cellulose introduite (m_{AC}) et la masse totale en acétone dans le sol ($m_{acétone}$) (Equation II-8). On se place en solution diluée de polymère afin de réduire les phénomènes d'agrégation des macromolécules entre elles (cf. I.2.3.3). Les formulations élaborées présentent des %AC égaux à **5 ou 10**.

$$\%AC = 100 \cdot \frac{m_{AC}}{m_{acétone}} \quad \text{Equation II-8}$$

- Le **DP_n de l'acétate de cellulose** est égal à **115 ou 190**.
- **AC/I** est défini comme le rapport entre la masse en acétate de cellulose et celle en PMDI (m_I) introduites dans le sol (Equation II-9). Il caractérise indirectement le taux de réticulation du polymère. Il est **compris entre 1 et 16**.

$$AC/I = \frac{m_{AC}}{m_I} \quad \text{Equation II-9}$$

- La concentration massique de **catalyseur** dans le sol est notée **[DBTDL]**, elle est égale au rapport de la masse de DBTDL (m_{DBTDL}) introduite dans le sol par le volume du sol (noté V_{sol}) (Equation II-10). Elle est comprise **entre 1 et 10 g/L**.

$$[DBTDL] = \frac{m_{DBTDL}}{V_{sol}} \quad \text{Equation II-10}$$

✓ Protocole de référence pour la synthèse

Le protocole décrit ici a été utilisé pour l'élaboration de la plupart des gels présentés dans ce chapitre. Il peut donc être considéré comme le mode opératoire de référence. Lorsqu'un gel est synthétisé selon un protocole différent, il sera précisé à quel niveau la modification intervient. La préparation des gels s'effectue à température ambiante, sous la hotte, et comporte plusieurs étapes :

Etape préliminaire:

Les acétates de cellulose sont parmi les dérivés cellulosiques les moins hydrophiles. Les isothermes d'absorption d'eau montrent qu'ils contiennent cependant environ 4 % en masse d'eau adsorbée à 22 °C et pour une humidité relative de 50 % [81]. Cette valeur doit être comparée au 8 % en masse pour de la cellulose pure dans les mêmes conditions. A titre d'exemple, la poudre d'acétate de cellulose ($DP_n = 190$) utilisée comme précurseur est placée à l'étuve ventilée pendant 24 heures à 80 °C avec un fort renouvellement d'air. On mesure une perte de masse d'environ 6 % (sur un échantillon de 30 g), qui correspond donc à l'élimination de l'eau adsorbée. Afin d'éviter d'amener ces traces dans le sol, les poudres d'acétate de cellulose ont été systématiquement séchées de cette façon pendant 24 heures à 80 °C avant d'être dissoutes dans l'acétone.

Protocole :

- 1) Une masse d'acétate de cellulose, pesée à la balance de précision, est d'abord introduite dans un récipient fermé en polypropylène. Cette pesée doit s'effectuer en réduisant l'aspiration de la hotte et à l'aide d'un masque de protection, car le polymère est sous la forme d'une poudre blanche qui peut facilement former un nuage de particules. Le polymère est ensuite recouvert par un volume précis d'acétone mesuré à l'aide d'une fiole jaugée. Ce récipient est fermé avec précaution afin d'éviter une perte d'acétone par évaporation. L'acétate de cellulose commence par gonfler en présence du solvant. On observe au début un mélange hétérogène formé d'une poudre entourée d'un solvant. La solubilisation s'effectue progressivement même sans agitation mécanique. Elle est observable (front translucide de solvation). Le mélange polymère – solvant est laissé au moins 24 h tel quel afin que l'acétone diffuse et solvate toutes les chaînes du polymère. On obtient à la fin une solution translucide visqueuse. Une étape d'agitation mécanique à l'aide d'un barreau aimanté est ensuite réalisée afin d'obtenir une dispersion correcte et donc une « bonne » homogénéisation de la solution. Celle-ci dure au minimum 4 heures. Cette procédure est l'étape limitante du protocole utilisé car la solubilisation du polymère est relativement lente.
- 2) Une masse de catalyseur pesée à la balance de précision est introduite dans un autre récipient en polypropylène, et un volume précis d'acétone est ajouté. La solubilisation du dibutyltin dilaurate dans l'acétone est instantanée. La solution est homogénéisée mécaniquement à l'aide d'un barreau aimanté pendant une dizaine de minutes.
- 3) La solution du catalyseur dans l'acétone est ajoutée dans la solution polymérique obtenue en 1). Le mélange correspondant est noté **solution A** (Figure II-15). Une agitation mécanique de 30 minutes est alors réalisée.
- 4) Une masse du réactif réticulant (PMDI) est pesée à la balance de précision. Cet isocyanate se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre visqueux dense et qui ne s'évapore pas à l'air. Il est introduit dans un autre récipient en polypropylène. Un volume précis d'acétone est ajouté afin de permettre sa dissolution. Une solution jaunâtre homogène est obtenue après agitation du mélange PMDI-acétone pendant environ 30 minutes. On l'observe même pour des concentrations massiques importantes (maximum de l'ordre de 250 g/L). La solution correspondante est notée **solution B** (Figure II-15).
- 5) La solution B est ensuite introduite dans la solution A. Le mélange correspondant est appelé sol (Figure II-15). Les temps de gélification, décrits par la suite, sont mesurés à partir du mélange des deux réactifs (acétate de cellulose et PMDI). Une agitation mécanique de 10 minutes du sol est réalisée.
- 6) Le sol est alors coulé dans des pots cylindriques contenant en général de 20 à 25 mL.

- 7) Une fois que la gélification a eu lieu, les gels cylindriques sont soigneusement conservés dans leurs pots fermés afin d'éviter une évaporation de l'acétone. Ils vieillissent ainsi pendant 7 jours. Lors de cette période, certaines formulations subissent un rétrécissement volumique suite à l'expulsion de l'acétone initialement piégé dans le réseau polymérique (phénomène appelé synérèse [3]). Afin d'estimer cette diminution, le volume d'acétone expulsé est systématiquement mesuré.
- 8) Les gels sont ensuite lavés à trois reprises avec de l'acétone pure afin d'éliminer le catalyseur. On obtient ainsi des gels monolithiques d'une épaisseur maximale de 2 cm.

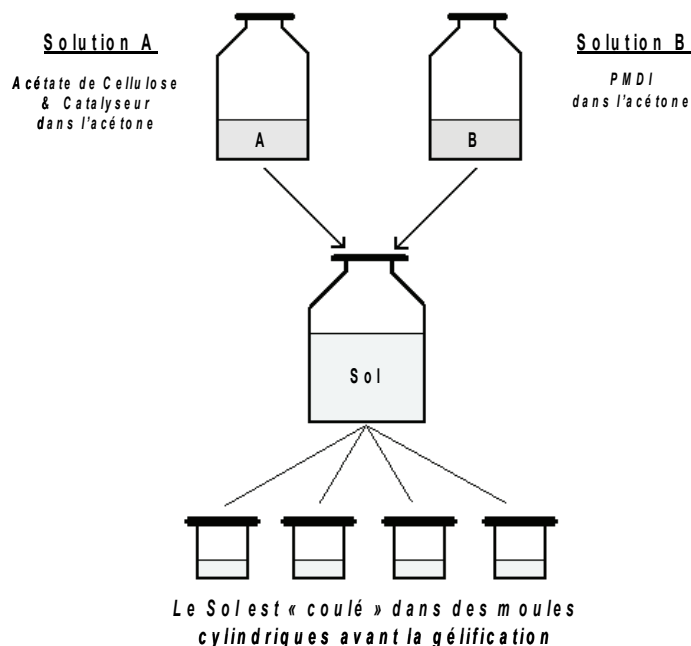


Figure II-15: Représentation schématique du protocole de synthèse par voie sol gel

3.1.2. Stœchiométrie de la réaction

Une fonction isocyanate réagit avec une fonction alcool pour former une liaison uréthane. La stœchiométrie de la réticulation correspond donc à l'introduction d'un nombre de moles identiques de groupements isocyanates (le nombre de moles apportées par le réticulant est noté $n_{\text{NCO (PMDI)}}$) et de groupements hydroxyles (le nombre de moles en hydroxyles libres apportées par la chaîne du polymère est noté $n_{\text{OH (acétate de cellulose)}}$). On a alors des proportions molaires dites stœchiométriques qui se définissent par:

$$n_{\text{OH (acétate de cellulose)}} = n_{\text{NCO (PMDI)}} \quad \text{Equation II-11}$$

La stœchiométrie dépend donc des quantités massiques de réactifs introduits. On peut exprimer le nombre de moles de groupements hydroxyles en fonction de la masse en acétate de cellulose introduite (m_{AC}) à l'aide des différents paramètres chimiques caractérisant le polymère (Equation II-12). Celle-ci est obtenue en considérant que pour une mole d'acétate de cellulose, on a (DP_n , DS_{OH}) moles de groupements hydroxyles.

$$n_{\text{OH (acétate de cellulose)}} = \frac{m_{\text{AC}} \cdot \text{DS}_{\text{OH}}}{M} \quad \text{Equation II-12}$$

M: la masse molaire du motif élémentaire du polymère (égale à M_n / DP_n)

DS_{OH} : le degré de substitution en groupements hydroxyles par motif du polymère

Le nombre de moles des fonctions isocyanates dépend également de la masse introduite en réticulant (noté m_I), comme illustré à l'équation II-13.

$$n_{NCO(PMDI)} = \frac{f \cdot m_I}{M_{PMDI}} \quad \text{Equation II-13}$$

M_{PMDI} : la masse molaire du PMDI

f : la fonctionnalité du PMDI

On notera m_{IS} la masse de PMDI correspondant à la stœchiométrie de la réaction uréthane (vérifiant donc l'équation II-11) pour une masse donnée (m_{AC}) en précurseur. Le rapport massique entre les deux réactifs (m_{AC}/m_{IS}) permettant de positionner théoriquement la stœchiométrie est alors notée $[AC/I]_s$, il est exprimé à l'équation II-14.

$$[AC/I]_s = \frac{m_{AC}}{m_{IS}} = \frac{f \cdot M}{DS_{OH} \cdot M_{PMDI}} \quad \text{Equation II-14}$$

$[AC/I]_s$ calculé à l'aide de cette dernière équation est égal à 3,3 pour l'acétate de cellulose de $DP_n = 115$ et de 3,4 pour l'acétate de cellulose de $DP_n = 190$.

Dans le cadre des formulations étudiées, le système est souvent en sous-stœchiométrie (i.e. $AC/I > 3,3$) ou en sur-stœchiométrie (i.e. $AC/I < 3,3$) par rapport aux réactions uréthanes. On introduit l'indice noté IS, qui correspond au rapport entre la masse d'isocyanate introduite et la masse théorique correspondant à la stœchiométrie au regard de la quantité en acétate de cellulose utilisée (Equation II-15). Cet indice est également un indicateur du taux de réticulation de l'acétate de cellulose. Une valeur de 100 % correspondant aux proportions stœchiométriques par rapport à la réaction uréthane. Une valeur inférieure indique que seulement une partie des sites hydroxyles a réagi (faible réticulation). Un indice IS supérieur à 100 % signifie qu'un excès d'isocyanate est introduit, donc que la réticulation uréthane est a priori totale.

$$IS = 100 \cdot \frac{m_I}{m_{IS}} \quad \text{Equation II-15}$$

3.1.3. Grandeurs caractéristiques de gélification

✓ Temps de gélification

Le temps de gélification (noté t_g) est défini comme la durée entre le mélange des deux réactifs (solution A et solution B sur la figure II-15) et l'instant auquel aucun mouvement n'est plus observé (non-écoulement de la surface du sol) lorsque le moule monolithique est agité ou retourné. Il est certain qu'une telle méthode afin d'estimer un temps de gélification est assez imprécise et risque d'induire des erreurs systématiques en comparaison avec une caractérisation rhéologique. Les rhéomètres sont couramment utilisés pour la caractérisation de gels de type physique. Cependant, les mesures à l'aide d'un tel appareillage sont difficiles à mettre en œuvre expérimentalement avec ces gels chimiques. En effet, la plupart des gélifications s'observent après plus de 30 minutes, or l'acétone est un solvant très volatil. D'autre part, on ne sait pas quel peut-être l'impact des contraintes mécaniques imposées par le rhéomètre sur l'efficacité des réactions de réticulation.

Ainsi, la même procédure par observation a été utilisée pour toutes les formulations, et il a été vérifié que les résultats obtenus sont reproductibles avec une gamme d'écart acceptable ($t_g \pm 10\%$).

✓ *Densité théorique*

La densité théorique du sol est calculée à l'aide des masses en réactifs introduites selon l'équation II-16. V_{sol} correspond au volume d'acétone utilisé. On fait l'hypothèse que la dissolution est idéale, et que le volume initial du sol ne dépend pas des masses de solutés mais uniquement du volume d'acétone introduit.

$$\rho_{th} = \frac{m_{AC} + m_I}{V_{sol}} \quad \text{Equation II-16}$$

✓ *Retrait par synérèse*

La synérèse (i.e. la poursuite des réactions de réticulation après la transition sol-gel qui entraîne une expulsion de l'acétone du réseau) est quantifiée en mesurant le volume d'acétone expulsé par le gel après un vieillissement d'une semaine à température ambiante sous la hotte. Le volume du gel (noté V_{gel}) indiqué par la suite est égal à la différence entre le volume initial du sol et le volume d'acétone de synérèse mesuré (Equation II-17).

$$V_{gel} = V_{sol} - V_{acétone \text{ expulsé}} \quad \text{Equation II-17}$$

On introduit un taux de rétrécissement par synérèse (noté τ_{syn}) qui prend en compte cette variation volumique observée après la transition sol-gel (Equation II-18). Il permettra de comparer ce phénomène entre les différentes formulations.

$$\tau_{syn} = \frac{V_{sol} - V_{gel}}{V_{sol}} \quad \text{Equation II-18}$$

3.2. Résultats expérimentaux

Toutes les formulations synthétisées dans cette partie conduisent à des gels monolithiques de type chimiques ne présentant pas de fractures dans l'acétone. Afin de donner un aperçu de l'aspect des gels, cinq d'entre eux synthétisés avec différentes formulations sont photographiés en figure II-16. Chaque formulation est référencée AAC (pour aérogel d'acétate de cellulose) suivi d'un numéro. Ces mêmes références seront conservées dans le chapitre III pour nommer les matériaux secs obtenus.

Plusieurs séries de gels ont été synthétisées afin de mettre en évidence l'influence des formulations sur la gélification. Les nombreux essais exploratoires de faisabilité ne sont pas présentés dans ce document. Uniquement 20 gels répartis en 6 séries ont été sélectionnés dans le but de dégager les corrélations finales de ce travail de thèse.

L'ensemble des paramètres chimiques (%AC, AC/I, DP_n et [DBTDL]), les grandeurs caractéristiques calculées (IS et ρ_{th}) ainsi que les temps de gélification (t_g) et les retraits par synérèse (τ_{syn}) mesurés expérimentalement sont récapitulés, pour chaque formulation retenue (Tableau II-5).

- Les séries A sont élaborées à partir d'acétate de cellulose de $DP_n = 190$, elles diffèrent en terme de concentration en précurseur cellulosique (10 %AC pour la série A1 et 5 %AC pour la série A2). Une plus forte concentration en catalyseur a été introduite arbitrairement lorsque la densité théorique du sol est plus importante (i.e. 8 g/L pour 10 % AC en comparaison de 5 g/L pour 5

%AC), car le nombre de réactions uréthannes est théoriquement deux fois plus importante lorsque la charge en polymère est doublée.

L'objectif de ces deux séries est d'étudier l'influence du taux de réticulation sur la gélification. Pour cela, tous les paramètres chimiques sont fixés à l'exception de AC/I qui varie de manière croissante (de 1,2 à 9,1 pour la série A1, de 1,2 à 11,4 pour la série A2).

- Les séries B sont élaborées à partir d'acétate de cellulose de $DP_n = 115$. La concentration en précurseur cellulosique est de 10 %AC pour la série B1, 5 %AC pour la série B2.

La série B1 a pour objectif d'étudier l'impact du taux de réticulation. Ici aussi seul AC/I varie de 1,2 à 16,0.

La série B2 a également pour objectif d'étudier l'impact du degré de réticulation. AC/I varie de 1,2 à 11,3. Pour les séries B2_a et B2_c, on s'intéresse à l'influence de la concentration en catalyseur dans le sol (les autres paramètres chimiques étant fixés), dans le cas d'un système totalement réticulé (B2_a) et d'un système peu réticulé (B2_c).

	Référence	Formulations chimiques						Gélification	
		DP_n	% AC ±5%	AC/I ±5%	[DBTDL] (g/L) ± 5%	IS (%) ±5%	ρ_{th} (g/cm ³) ± 10%	t_g (min) ± 10%	τ_{syn} (%) ± 20%
Série A1	AAC1	190	10	1,2	8	270	0,149	17	21
	AAC2	190	10	1,6	8	206	0,134	20	22
	AAC3	190	10	3,2	8	100	0,106	27	9
	AAC4	190	10	5,0	8	67	0,099	30	0*
	AAC5	190	10	9,1	8	36	0,091	50	0*
Série A2	AAC6	190	5	1,2	5	276	0,073	34	40
	AAC7	190	5	5,2	5	64	0,047	75	16
	AAC8	190	5	11,4	5	29	0,043	135	0*
Série B1	AAC9	115	10	1,2	8	274	0,145	28	22
	AAC10	115	10	4,9	8	67	0,094	40	7
	AAC11	115	10	9,1	8	36	0,088	49	0*
	AAC12	115	10	16,0	8	20	0,084	135	0*
Série B2 _a	AAC13	115	5	1,2	1	274	0,073	82	35
	AAC14	115	5	1,2	5	273	0,078	60	36
	AAC15	115	5	1,2	10	273	0,073	42	34
Série B2 _b	AAC16	115	5	5,4	5	60	0,048	90	17
	AAC17	115	5	8,5	5	39	0,047	180	0*
Série B2 _c	AAC18	115	5	11,2	1	29	0,043	260	0*
	AAC19	115	5	11,3	5	28	0,045	250	0*
	AAC20	115	5	11,3	10	29	0,043	240	0*

*: non mesurable

Tableau II-5: Formulations des gels et résultats expérimentaux de gélification

Les gels présentés ont été préparés selon le protocole décrit précédemment, à l'aide de moules cylindriques de 4 cm de diamètre et volumes de sol identiques. On constate que le volume final du gel dépend de la formulation. Le phénomène de retrait volumique qui a lieu entre la transition sol-gel (V_{sol}) et la fin de la phase de vieillissement (V_{gel}) est quantifiée par le paramètre τ_{syn} dans le tableau II-5. A titre d'illustration, ce retrait est mis en évidence sur la photographie en figure II-16, où les formulations

fortement réticulées (AAC9 et AAC6) subissent un fort retrait en comparaison des gels où le polymère est peu réticulé (AAC11 et AAC8). Quelle que soit la formulation, les gels apparaissent relativement homogènes. Ils sont d'autant plus colorés (jaunâtres) et opaques (AAC9) que la quantité en réticulant introduite augmente (i.e. AC/I diminue ce qui équivaut à une augmentation du taux de réticulation donc de l'indice stœchiométrique IS).

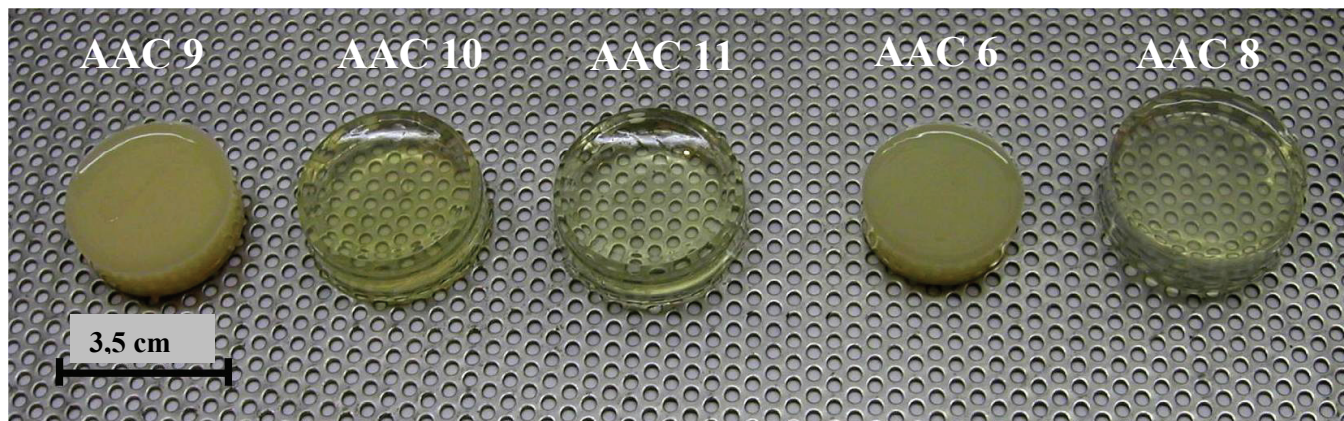


Figure II-16: Photographie des gels d'acétate de cellulose réticulé (formulations décrites au tableau II-5)

La synérèse est un phénomène irréversible. Cette contraction volumique n'est pas liée au phénomène d'affinité chimique entre le réseau organique du polymère réticulé et le solvant (phénomène réversible mis en évidence par Tanaka [95]), mais s'explique par la poursuite des réactions chimiques après la transition sol-gel. C'est donc la création de nouvelles liaisons chimiques qui entraîne une contraction volumique. Ainsi, les liaisons uréthannes prennent la place des molécules d'acétone (initialement autour de la chaîne de cellulose) en les expulsant vers l'extérieur du réseau polymérique.

Il est possible de constater que le retrait volumique par synérèse a lieu uniquement pour les formulations avec un taux de réticulation suffisant (i.e. IS supérieur ou égal à 50 %). Ceci semble confirmer que ce phénomène est essentiellement lié à la création de ponts entre les chaînes de cellulose.

Expérimentalement, la contraction volumique observée est isotrope. En effet, les gels subissant une contraction volumique conservent leur forme cylindrique initiale, tout en conservant des proportions diamètre/hauteur proches. Il a été confirmé que le volume de solvant expulsé et donc le V_{gel} n'évolue pratiquement plus (aux erreurs de mesure près du volume d'acétone) après une semaine de vieillissement. On atteint alors le retrait maximal observé pour chaque formulation.

3.3. Discussions

3.3.1. Influence du taux de réticulation

✓ Influence de AC/I sur le temps de gélification

La gélification consiste en une élévation brutale de la viscosité du sol. La prise du temps de gélification (t_g) est un critère simple pour estimer la transition sol-gel. Il permet de réaliser des comparaisons et d'obtenir des corrélations empiriques entre les paramètres de synthèse et les cinétiques de réticulation.

Pour étudier l'impact de la quantité de réticulant sur le temps de gélification, les paramètres chimiques (%AC, DP_n et [DBTDL]) sont fixés et seul le paramètre AC/I est modifié. La figure II-17 représente l'évolution de t_g en fonction de AC/I pour 4 séries de gels.

En augmentant la concentration en isocyanate du sol (i.e. diminution de AC/I), la transition sol gel est accélérée (i.e. les t_g diminuent) quel que soit le DP_n et la concentration en acétate de cellulose (%AC). Pour les sols les plus dilués (i.e. charges en précurseur de 5 %AC), l'augmentation de la quantité de réticulant (diminution de AC/I) entraîne une nette diminution des temps de gélification.

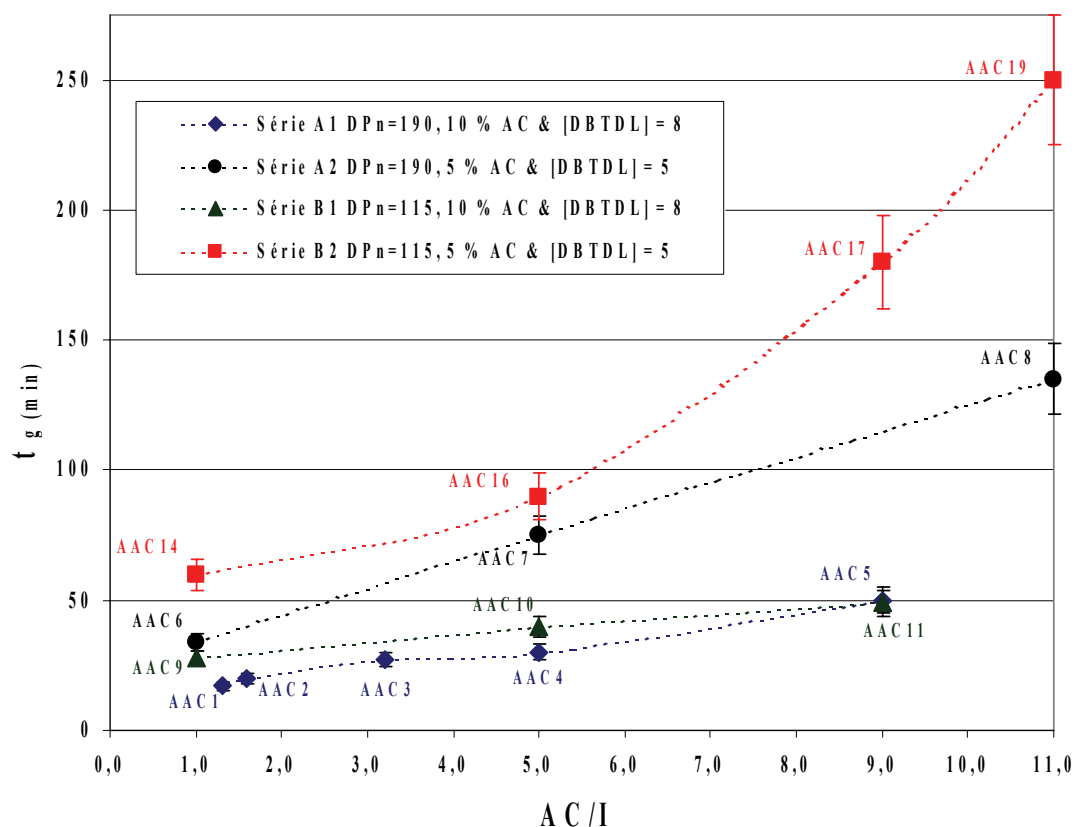


Figure II-17: Influence du rapport massique AC/I sur les temps de gélification

En diminuant le rapport AC/I (ajout d'une plus grande quantité de réticulant), la densité théorique et la viscosité initiale du sol augmentent, tout comme la concentration en groupements isocyanates libres. Pour réticuler le polymère, une molécule de PMDI doit réagir avec deux groupements hydroxyles. En excluant toute considération mécanique (notamment concernant l'évolution de l'élasticité du gel en formation avec AC/I), on peut supposer qu'en augmentant la concentration en PMDI, la probabilité de rencontre des réactifs augmente et donc la formation de ponts uréthannes par unité de temps est accélérée. Ainsi, le réseau polymérique se construit plus rapidement. En comparant les formulations AAC1 (AC/I = 1,2) et AAC3 (AC/I = 3,3), il est possible de constater que les proportions sur-stœchiométriques avec un excès d'isocyanate (IS = 270 %) amènent à la cinétique de gélification la plus rapide mesurée (t_g passe de 27

minutes pour AAC3 à 17 minutes pour AAC1). Il y a deux hypothèses pour expliquer la cinétique plus rapide de la réticulation lorsqu'on travaille en sur-stœchiométrie. Soit des limitations stériques ou diffusionnelles (isocyanates moins accessibles ou piégés dans le réseau, loin des sites hydroxyles) limitent les réactions de formation des uréthannes. Ainsi, en augmentant les quantités de réticulant (forte sur-stœchiométrie), on s'affranchirait de ces contraintes. Soit la cinétique de la réaction dépend de la concentration en PMDI. Ce qui signifie qu'il y a un ordre non nul dans l'expression de la vitesse en fonction de la concentration en réticulant.

✓ *Influence de AC/I sur le retrait volumique par synérèse*

On s'intéresse maintenant aux retraits volumiques observés entre l'état initial (V_{sol}) et l'état final stable du gel après un vieillissement de 7 jours (V_{gel}). La figure II-18 donne les retraits de synérèse (τ_{syn}) mesurés en fonction du rapport massique AC/I pour différentes séries. Il est possible de remarquer que l'évolution est similaire pour toutes les séries: τ_{syn} diminue lorsqu'on introduit moins de réticulant. Ce qui signifie que V_{gel} est d'autant plus petit, pour un même volume initial de sol qu'un large excès de PMDI est utilisé. Le retrait mesuré apparaît donc directement lié au taux de réticulation.

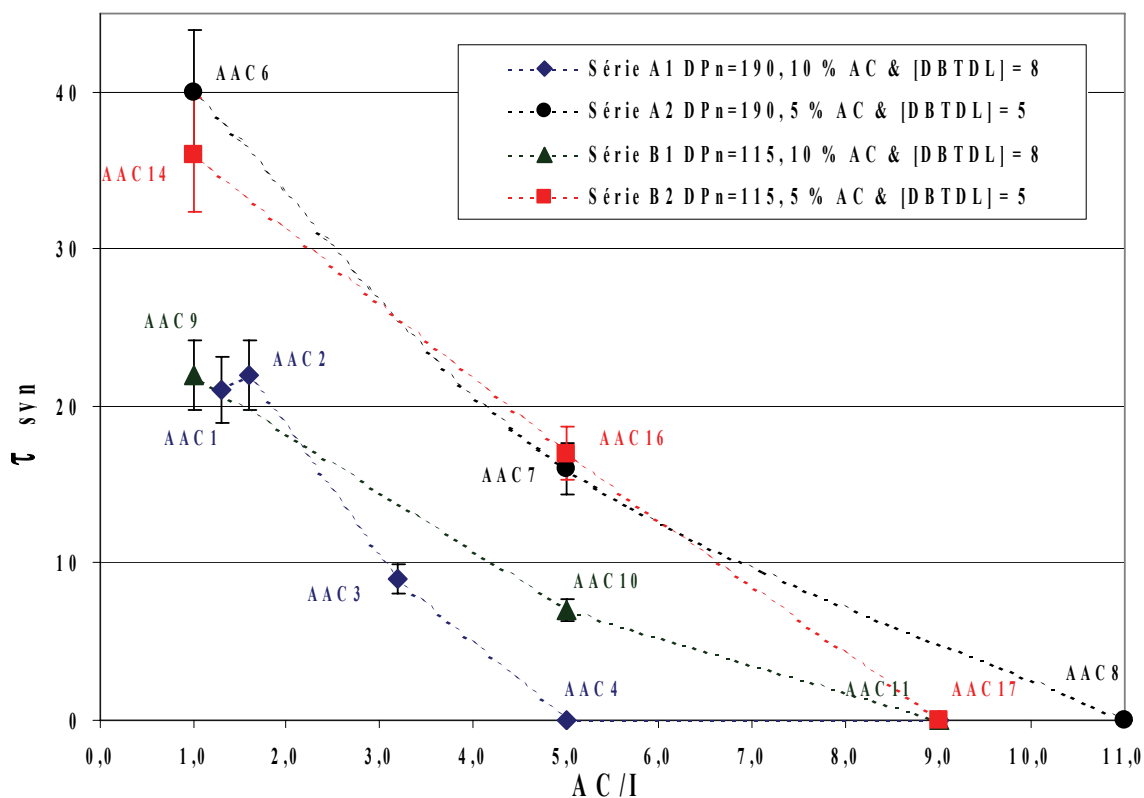


Figure II-18: Influence du taux de réticulation AC/I sur les retraits volumiques

L'existence d'un retrait observable après la gélification, prouve que pour les formulations où IS est supérieur à 50 % (i.e. $AC/I \leq 5,0$) la fin de la réticulation intervient bien après la transition sol-gel. Cependant, même si les réactions nécessitent un certain temps afin que tous les réactifs réagissent entre eux (aspects liés sûrement à des problèmes stériques, mécaniques ou cinétiques), le retrait final observé à %AC constant, semble uniquement gouverné par les quantités de réticulant introduites. A titre d'exemple, on peut remarquer qu'un rapport AC/I de 5 (sous stœchiométrie) amène à un plus faible retrait qu'un rapport AC/I de 1 (sur stœchiométrie). Cette observation, vérifiée pour toutes les séries, tend à confirmer que l'importance du retrait à %AC constant dépend de la quantité de PMDI introduite. Il est possible de remarquer que lorsqu'on se place en proportions stœchiométriques de la réaction uréthane $AC/I = 3,3$ (AAC3), la contraction n'est pas la plus importante observée. En revanche, les retraits pour $AC/I = 1,2$ (AAC1) et $AC/I = 1,6$ (AAC2) sont très proches. A ce stade, il y a deux hypothèses: soit toutes les

fonctions hydroxyles n'ont pas réagi avec les fonctions isocyanates même avec les proportions stœchiométriques, soit le PMDI introduit a réagi avec toutes les liaisons hydroxyles initialement présentes et un second réseau de réticulation se forme avec l'excès d'isocyanate, ce qui entraîne une contraction supplémentaire du réseau.

En effet, il est probable qu'avec un tel excès en PMDI, des réactions secondaires de formation de ponts allophanates ont lieu dans le réseau. Au vu des données dans la littérature, ces réactions sont les plus envisageables (cf. II.2.2.3.), d'autant plus que le PMDI en excès est laissé au contact des uréthannes pendant sept jours et que cette cinétique réactionnelle est lente à température ambiante. Celles-ci entraînent une réticulation supplémentaire entre les différentes liaisons uréthannes. Cette hypothèse est étudiée au chapitre III.2 à partir d'analyses chimiques. Dans cette configuration, l'évolution du volume du gel en fonction de la quantité de réticulant introduite est schématisée sur la figure II-19.

La contraction volumique la plus importante a été observée pour un rapport AC/I autour de 1. On note expérimentalement que les gels fortement réticulés sont les plus durs mécaniquement. Les cassures sur ce type de gels sont nettes. En revanche, les gels peu réticulés (i.e. $AC/I \geq 5,0$) sont relativement mous et difficiles à manipuler.

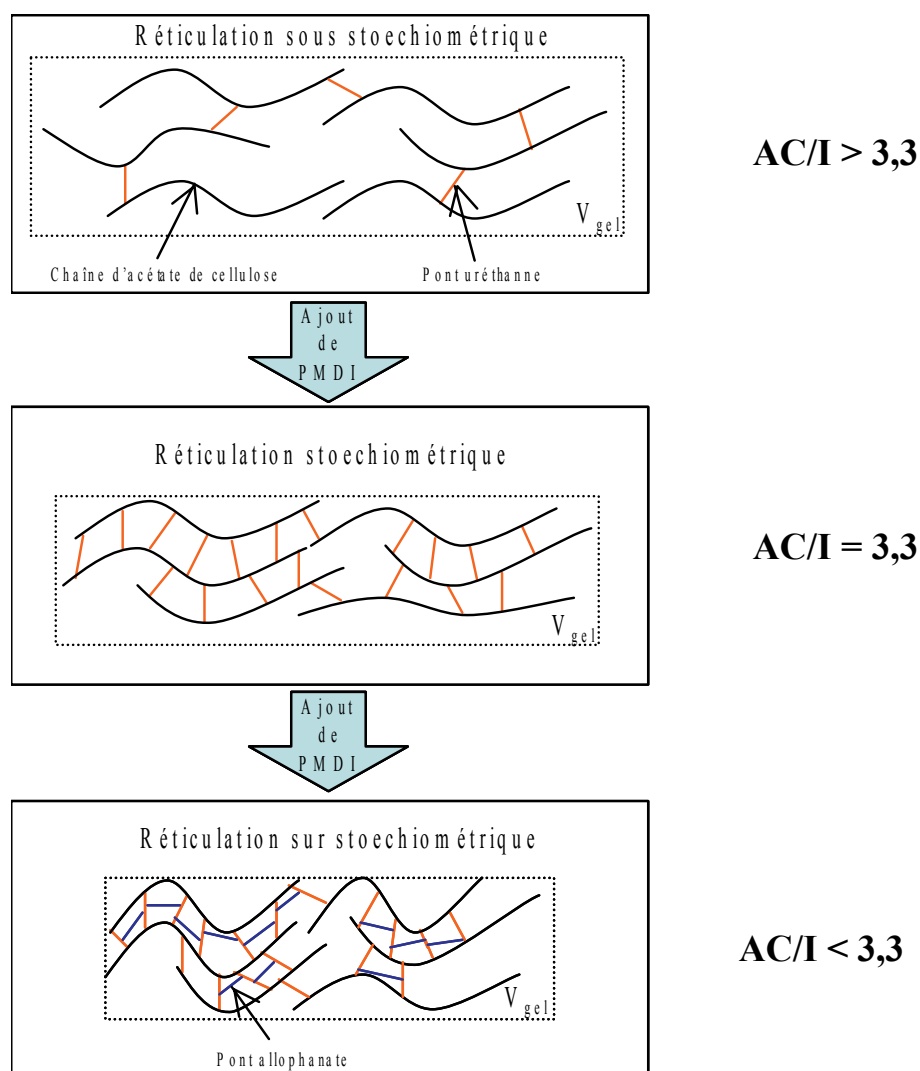


Figure II-19: Schématisation de la contraction volumique en fonction du taux de réticulation (AC/I)

3.3.2. Influence du degré de polymérisation de l'acétate de cellulose

Il est possible de constater sur le tableau II-6 que les gels à base de l'acétate de cellulose avec un $DP_n = 190$ conduisent à une cinétique de gélification plus rapide que ceux à base de l'acétate de cellulose de $DP_n = 115$.

	Référence	Formulations chimiques						Gélification	
		DP_n	% AC $\pm 5\%$	AC/I $\pm 5\%$	[DBTDL] (g/L) $\pm 5\%$	IS (%) $\pm 5\%$	ρ_{th} (g/cm ³) $\pm 10\%$	t_g (min) $\pm 10\%$	τ_{syn} (%) $\pm 20\%$
Série A1	AAC1	190	10	1	8	270	0,149	17	21
	AAC4	190	10	5	8	67	0,099	30	0*
	AAC5	190	10	9	8	36	0,091	50	0*
Série B1	AAC9	115	10	1	8	274	0,145	28	22
	AAC10	115	10	5	8	67	0,094	40	7
	AAC11	115	10	9	8	36	0,088	49	0*
Série A2	AAC6	190	5	1	5	276	0,073	34	40
	AAC7	190	5	5	5	64	0,047	75	16
	AAC8	190	5	11	5	29	0,043	135	0*
Série B2	AAC14	115	5	1	5	273	0,078	60	36
	AAC16	115	5	5	5	60	0,048	90	17
	AAC19	115	5	11	5	28	0,045	250	0*

*: non mesurable

Tableau II-6: Etude de l'influence de DP_n et de %AC

Pour tenter d'expliquer schématiquement ces résultats, il faut rappeler que les chaînes d'acétate de cellulose avec un $DP_n = 190$ sont pratiquement deux fois plus longues que celles avec un $DP_n = 115$. Pour une même masse de précurseur et un même volume de solvant, moins de ponts uréthanes sont nécessaires pour atteindre la transition sol-gel avec l'acétate de cellulose de $DP_n = 190$. La figure II-20 schématise l'état d'avancement de la réticulation à un instant t_1 pour deux sols qui ne se distinguent que par le DP_n du précurseur cellulosique. Alors que cinq ponts uréthanes suffisent pour lier entre elles 6 longues chaînes (figure II-20 (b)), ces mêmes cinq ponts ne sont pas suffisant pour relier douze chaînes courtes (figure II-20 (a)). Pour ce qui est des retraits de synérèse, les écarts mesurés ne sont pas significatifs et l'impact du DP_n est difficile à évaluer (Tableau II-6).

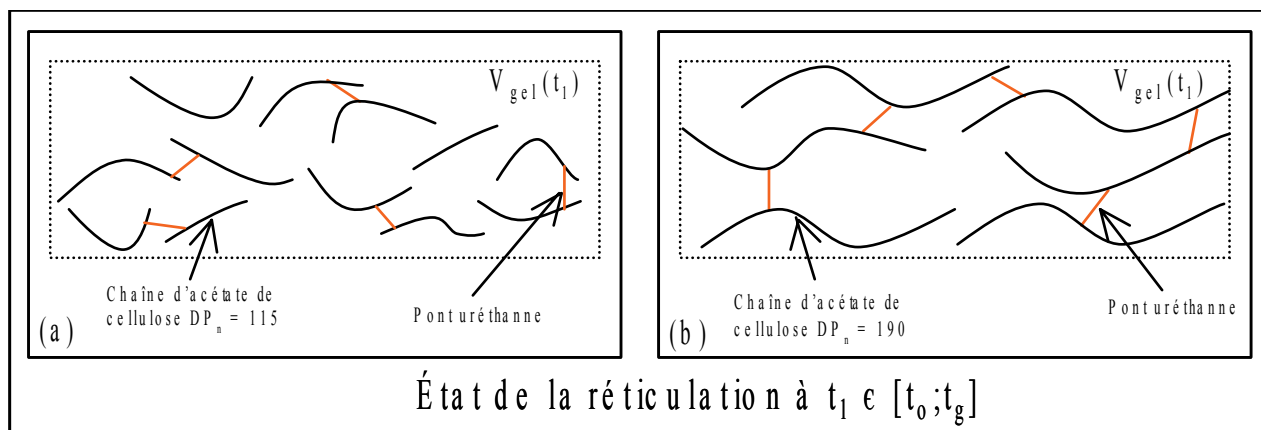


Figure II-20: Schématisation de l'influence du DP_n sur la gélification

3.3.3. Influence de la concentration en acétate de cellulose

La concentration massique en acétate de cellulose, quantifiée à l'aide du paramètre %AC, a une influence plus marquée sur la gélification que le DP_n . La figure II-21 permet de mettre en évidence son impact. Elle représente les t_g mesurés pour deux concentrations massiques en acétate de cellulose (5 et 10 %AC). Chaque couple de points est obtenu avec un rapport AC/I fixe et pour une concentration en catalyseur voisine.

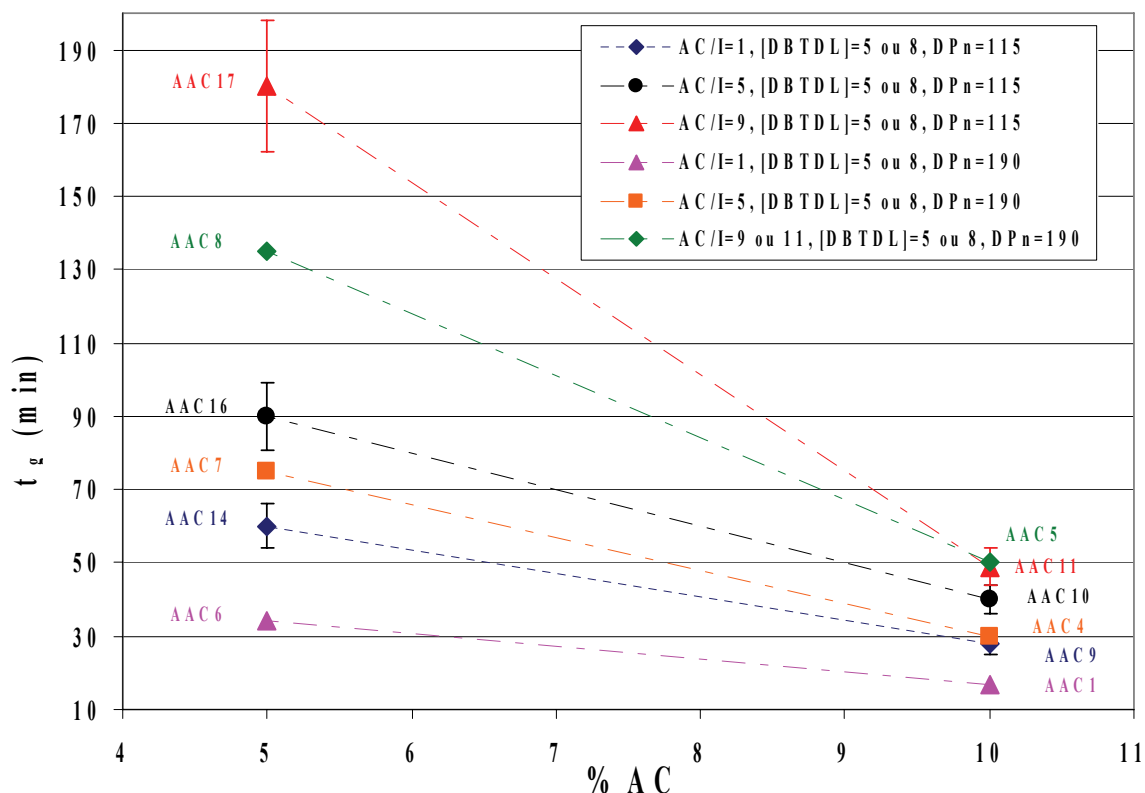


Figure II-21: Influence du %AC sur les temps de gélification

Il est possible de remarquer qu'en divisant par deux la charge en précurseur, on augmente notablement les temps nécessaires pour la transition sol gel (plus du double). Cette observation est confirmée quel que soit le taux de réticulation. Cependant, ce sont les formulations les moins réticulées (i.e. $AC/I = 9$ ou 11) qui connaissent le plus gros ralentissement. En abaissant la concentration en précurseur cellulosique, on diminue significativement la probabilité de rencontre (pour un même AC/I) entre un groupement isocyanate et une fonction hydroxyle. Il est probable ici aussi que la cinétique de la réaction dépend de la concentration en précurseur cellulosique. Ce qui signifierait qu'il y a un ordre non nul dans l'expression de la vitesse en fonction de la concentration en acétate de cellulose.

Il est possible de constater (Tableau II-6) que le retrait par synérèse sur les formulations suffisamment réticulées (i.e. $AC/I \leq 5$) est plus important pour les gels à 5 %AC qu'à 10 %AC. A titre d'illustration pour les gels avec un fort taux de réticulation ($AC/I = 1$), τ_{syn} est autour de 35 % pour une concentration de 5 %AC, alors que pour les gels à 10 %AC, τ_{syn} est autour de 20 %. Cette observation est également vraie pour les systèmes moins réticulés ($AC/I = 5$). La figure II-22 propose une schématisation de ces résultats.

Lors d'une réticulation suffisante ($AC/I = 1$ ou 5), il est probable que la distance inter-chaînes atteigne une valeur qui dépend principalement de la taille du réticulant (ici la molécule de PMDI). En théorie, celle-ci reste identique quelles que soient les concentrations en acétate de cellulose (5 ou 10 %AC). On observe donc logiquement une plus forte contraction lorsque le gel est moins concentré pour atteindre

cette distance inter-chaînes, car on introduit deux fois moins de polymère (volume final plus petit) dans un même volume initial de solution.

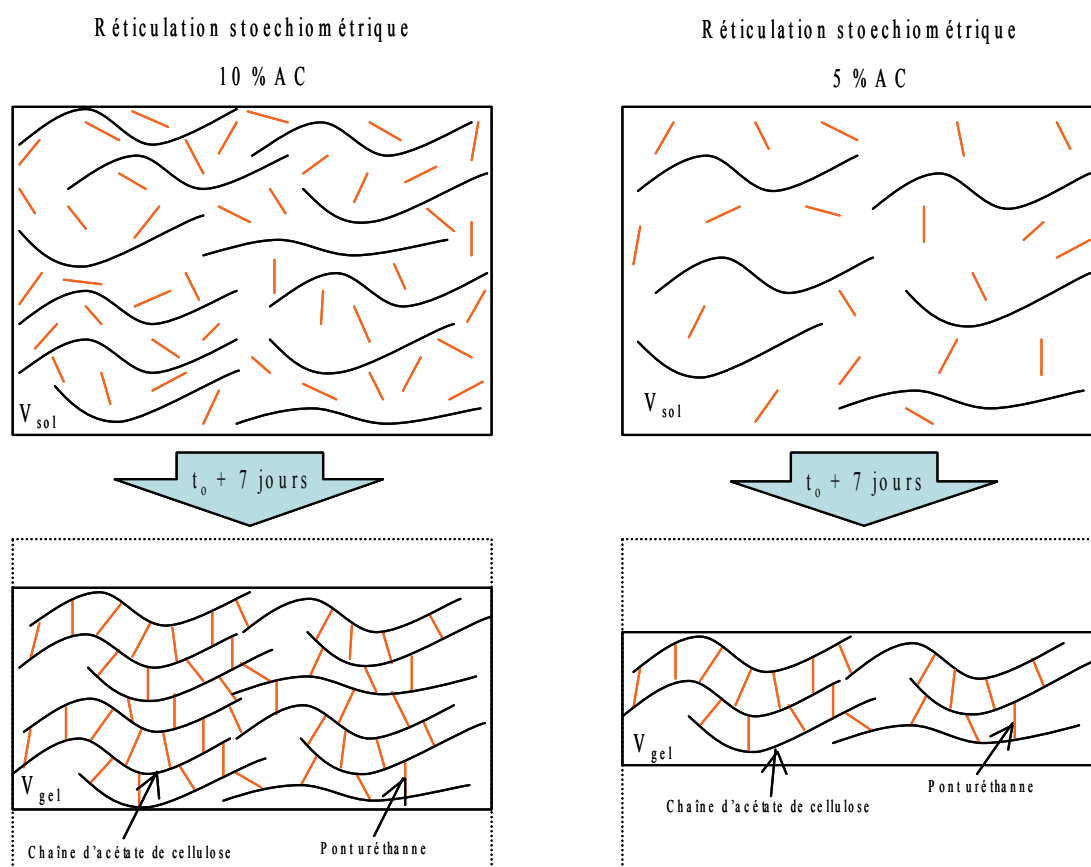


Figure II-22: Schématisation de l'impact de %AC sur le volume final des gels réticulés ($AC/I \leq 5$)

3.3.4. Influence de la quantité en catalyseur

La catalyse joue un rôle important dans la formation des liaisons uréthannes (cf. I.1.4.2.). Expérimentalement, la gélification du système étudié n'est pas observée sans l'introduction d'un catalyseur. Deux séries de 3 gels ont été synthétisées avec une charge en précurseur cellulosique identique (5 %AC) mais avec des concentrations massiques croissantes en catalyseur. La série B2_a est obtenue avec un excès d'isocyanate (forte concentration en isocyanate AC/I = 1). La série B2_c correspond à un faible degré de réticulation (AC/I = 11), et donc à une densité théorique du sol pratiquement deux fois plus faible. L'ensemble des paramètres de synthèse de ces six gels est rappelé au tableau II-7. La figure II-23 représente t_g en fonction de la concentration massique en dibutyltin dilaurate pour les deux séries. On constate que [DBTDL] a une influence sur les deux séries de gels. L'impact est plus marqué sur les cinétiques des gels très réticulés. En effet, on divise par deux les t_g lorsque la concentration en catalyseur passe de 1 à 10 g/L. Les écarts de temps de gélification sont nettement plus faibles sur la série B2_c, mais la même tendance semble se dégager.

	Référence	Formulations chimiques						Gélification	
		DP _n	% AC ±5%	AC/I ±5%	[DBTDL] (g/L) ± 5%	IS (%) ±5%	ρ_{th} (g/cm ³) ± 10%	t_g (min) ± 10%	τ_{syn} (%) ± 20%
Série B2 _a	AAC13	115	5	1	1	274	0,073	82	35
	AAC14	115	5	1	5	273	0,078	60	36
	AAC15	115	5	1	10	273	0,073	42	34
Série B2 _c	AAC18	115	5	11	1	29	0,043	260	0*
	AAC19	115	5	11	5	28	0,045	250	0*
	AAC20	115	5	11	10	29	0,043	240	0*

*: non mesurable

Tableau II-7: Etude de l'influence de [DBTDL]

Pour les deux séries, système très réticulé (série B2_a) et système peu réticulé (série B2_c), il est apparu qu'en augmentant la concentration en catalyseur du sol, on accélère les cinétiques de gélification. Il est donc probable que la réaction chimique est limitante dans la polymérisation étudiée et que la cinétique de la réaction dépend de la concentration en catalyseur (ordre non nul dans l'expression de la vitesse en fonction de la concentration en dibutyltin dilaurate). Cette conclusion est cependant moins nette pour les formulations peu réticulées car l'erreur expérimentale de mesure des t_g est du même ordre de grandeur que les écarts mesurés.

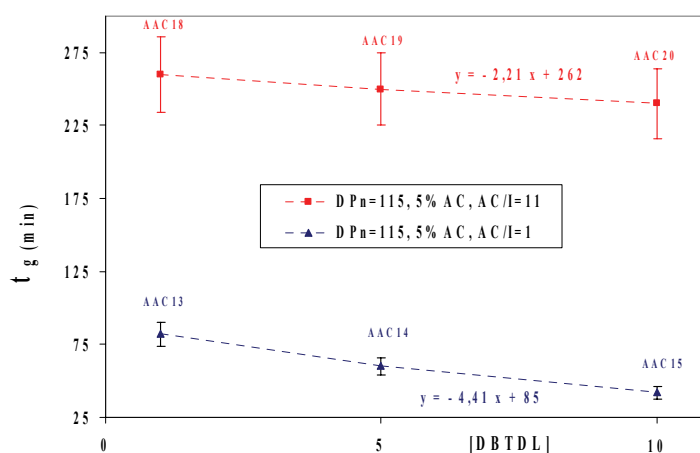


Figure II-23: Influence de la concentration en catalyseur sur le temps de gélification

En revanche, les concentrations en catalyseur n'ont aucun impact sur les retraits mesurés après la synérèse. Ce qui confirme que τ_{syn} dépend des quantités introduites (donc du degré final de la réticulation) et non pas des cinétiques de réaction sol gel.

3.3.5. Influence de la nature du catalyseur

Une amine tertiaire a également été employée pour catalyser les réactions de réticulation. Il s'agit de la 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (CAS[280-57-9]) fournie par Air Products (DABCO TMR®). Elle est classiquement employée comme catalyseur pour l'élaboration des mousses de polyisocyanurate. Le DABCO est un catalyseur organique reconnu pour sa très bonne activité catalytique vis-à-vis des réactions de formation des uréthanes. En effet, sa structure chimique bi-cyclique favorise l'accessibilité des doublets non liants des atomes d'azote :

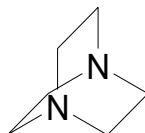


Figure II-24 : Structure chimique du DABCO

Dans ce paragraphe, il s'agit d'établir des points de comparaison avec des gels à base du DBTDL. Tout d'abord, les premiers essais ont mis en évidence la très bonne activité catalytique du DABCO. En effet, les cinétiques de gélification se sont avérées grandement accélérées avec ce catalyseur. Il a été nécessaire de diminuer les concentrations en isocyanate afin de disposer d'un temps suffisant pour homogénéiser le sol. On travaille donc en large sous stœchiométrie avec ce catalyseur ($AC/I \geq 9$). La concentration en catalyseur a également été divisée par deux. Contrairement au protocole décrit en II.3.1.1, l'homogénéisation du mélange de A et B (Figure II-15) est réalisée uniquement pendant 1 minute avec ce catalyseur.

Deux nouveaux gels ont été synthétisés avec le DABCO (AAC23 et AAC24). Leurs formulations chimiques correspondent à un faible taux de réticulation (IS autour de 30 %). Ils sont comparables avec des gels des séries précédentes (AAC19 et AAC11) avec lesquels ils ne se distinguent que par la nature et la concentration du catalyseur utilisé (Tableau II-8).

Référence	Formulations chimiques							Gélification	
	DPn	% AC ±5%	AC/I ±5%	Nature Catalyseur	[Catalyseur] (g/L) ± 5%	IS (%) ±5%	ρ_{th} (g/cm ³) ± 10%	t_g (min) ± 10%	τ_{syn} (%) ± 20%
AAC19	115	5	11,3	DBTDL	5	28	0,045	250	0*
AAC23	115	5	11,6	DABCO®	2	28	0,045	3	0*
AAC11	115	10	9,1	DBTDL	8	36	0,088	49	0*
AAC24	115	10	9,0	DABCO®	4	36	0,088	1min30	0*

*: non mesurable

Tableau II-8: Formulations des gels et résultats expérimentaux de gélification pour la catalyse DABCO

Les cinétiques de gélification avec le DABCO sont beaucoup plus rapides qu'avec le DBTDL. On passe d'une gélification en 250 minutes pour la formulation AAC19 avec le DBTDL, à environ 3 minutes pour le DABCO (AAC23), alors que la concentration est deux fois moins importante pour le catalyseur aminé. La même tendance est observée lorsqu'on double la charge en précurseur et donc la densité théorique (1 minutes 30 pour AAC24 au lieu de 49 minutes pour AAC11).

En améliorant la réactivité chimique (mécanisme catalytique propre au DABCO), on observe une nette accélération des cinétiques de gélification. Ces résultats semblent confirmer que dans la gamme de 5 à 10 %AC les phénomènes de diffusion des réactifs ne sont pas limitants mais que c'est la réaction chimique qui gouverne la cinétique.

Ici aussi, en modifiant les cinétiques de gélification on ne change pas le retrait final lié à la synérèse.

3.4. Conclusions sur la gélification

Le système étudié pour l'obtention de gels chimiques est composé de quatre constituants:

- Un précurseur cellulosique : l'acétate de cellulose (soluble dans de l'acétone).
- Un réticulant polyfonctionnel: le PMDI (polyisocyanate, capable de réagir avec les polyols).
- Un catalyseur : DBTDL ou DABCO (pour activer les réactions uréthannes de réticulation entre les fonctions hydroxyles et isocyanates).
- Un solvant organique: l'acétone (compatible avec le mode de séchage préconisé).

Les formulations et le protocole mis en place conduisent à une gélification irréversible par réticulation chimique des chaînes. Plusieurs paramètres de synthèse (AC/I, %AC, DP_n , concentration du catalyseur) ont été étudiés. Des bornes opératoires permettant l'obtention de gels monolithiques ont été déterminées pour chaque paramètre.

La gélification est étudiée à l'aide de deux grandeurs expérimentales mesurables aisément au laboratoire: le temps de gélification (critère cinétique) et le retrait volumique de synérèse (estimé après vieillissement du gel). Les principaux résultats expérimentaux obtenus et les conclusions ou corrélations déduites sont résumés ci-dessous:

- Le taux de réticulation (AC/I) a un impact important sur la gélification. De manière générale, on constate qu'en augmentant la quantité de réticulant introduite dans le sol, on augmente significativement les retraits volumiques par synérèse, tout en accélérant la cinétique de gélification. Pour des proportions sur-stœchiométriques en isocyanate, il est probable qu'un réseau secondaire de réticulation entre les groupements uréthannes soit synthétisé (formation d'allophanates).
- Le degré de polymérisation de l'acétate de cellulose a une influence sur la gélification. Il a été constaté une accélération des cinétiques lorsque la chaîne polymérique la plus longue est utilisée pour les synthèses.
- La concentration en acétate de cellulose a un impact notable sur la gélification. Une augmentation de la concentration en précurseur du sol amène à une gélification plus rapide. De plus, pour les formulations réticulées ($AC/I \leq 5$), le retrait par synérèse est beaucoup plus marqué pour les gels à 5 %AC que pour ceux à 10 %AC.
- L'augmentation de la concentration en catalyseur du sol permet d'accélérer les cinétiques de réticulation. Cette amélioration est moins perceptible sur les systèmes peu concentrés. Il a également été constaté que la concentration en catalyseur n'a aucune influence sur les retraits volumiques de synérèse.
- L'utilisation du catalyseur DABCO qui présente une meilleure activité catalytique que le DBTDL, amène à une gélification beaucoup plus rapide. Ceci a permis de confirmer sur deux formulations que les phénomènes de diffusion ne sont pas limitants pour la réticulation des chaînes. Ce sont donc les cinétiques de réaction (liées au mécanisme réactionnel) qui gouvernent les temps de gélification du système étudié pour cette gamme de concentrations du sol. Le DABCO TMR® n'a été utilisé que ponctuellement pour les synthèses car sa composition chimique exacte n'est pas connue.

II-4. Séchage par extraction supercritique

4.1. Introduction

A ce stade de l'élaboration on dispose d'un système biphasique constitué par un réseau solide polymérique poreux rempli d'acétone. Il est donc nécessaire d'extraire le solvant présent dans les pores des gels afin d'obtenir des matériaux nanostructurés secs. A priori, la technique la plus simple consisterait à laisser s'évaporer l'acétone dans l'air (à température et pression ambiante). A titre d'illustration, deux des gels chimiques élaborés ont été séchés par cette voie. Un gel totalement réticulé (AAC6) et un gel faiblement réticulé (AAC8) ont été utilisés pour cette expérience. Les gels avant séchage sont représentés sur la partie gauche de la figure II-25. Les matériaux secs obtenus après une évaporation normale (i.e. on laisse les gels à l'air libre sous la hotte pendant 24 heures), sont représentés sur la partie droite de la figure II-25.

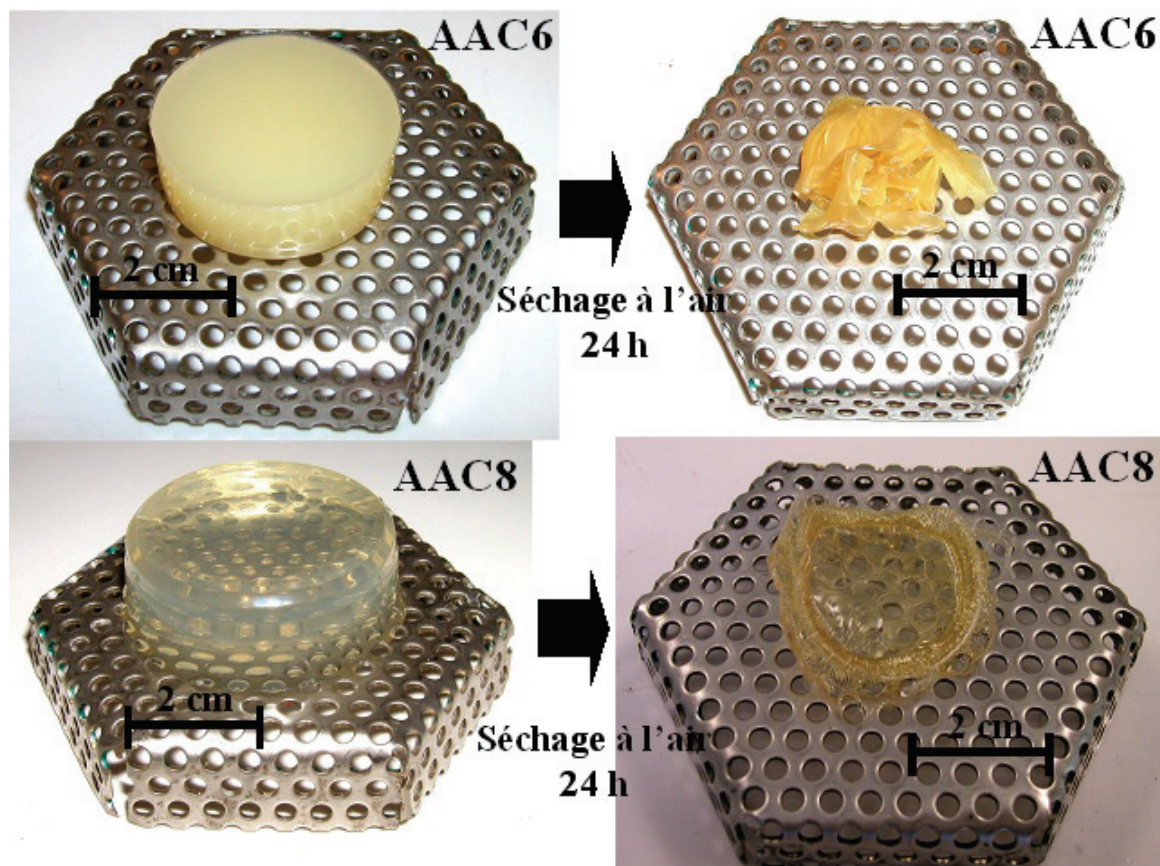


Figure II-25: Séchage évaporatif de gels chimiques d'acétate de cellulose

On constate que les deux matériaux subissent d'importantes modifications structurales au cours de cette évaporation. De nombreuses fractures apparaissent après seulement deux minutes à l'air pour le gel très réticulé (AAC6). Les deux gels connaissent une très forte densification non-isotrope et une perte totale de leur forme initiale. Ces phénomènes sont causés par les fortes pressions capillaires qui apparaissent lorsque l'interface liquide-vapeur de l'évaporation apparaît à l'intérieur des pores de diamètre nanométrique. A titre indicatif, l'intensité de ces dernières est estimée théoriquement autour de 9,4 MPa lors d'une évaporation d'acétone pour des pores de dix nanomètres (cf. I.1.2.3). Visuellement, il semble que l'intensité des tensions soit plus élevée au sein de l'échantillon très réticulé, et il est probable que les pores sont beaucoup plus petits pour cette formulation. En revanche, il apparaît que le gel peu réticulé subit plutôt une compression, sans réellement de fractures. Dans tous les cas, le séchage évaporatif non contrôlé amène à une destruction et à une densification du réseau poreux initial. Ce phénomène est observé pour l'ensemble des formulations étudiées.

Ainsi, il est obligatoire d'employer un procédé d'extraction qui permette de s'affranchir des tensions capillaires intenses qui apparaissent aux interfaces liquide-vapeur dans les nanopores. Une extraction en phase supercritique (séchage typique pour la préparation des matériaux nanostructurés de type aérogels) est donc utilisée afin de sécher les gels tout en évitant l'altération des réseaux solides et poreux élaborés lors du protocole sol-gel. Un procédé standard inspiré des séchages utilisés pour l'élaboration des aérogels de silice et de polyuréthane [50,189] a été systématiquement utilisé pour sécher les gels chimiques présentés précédemment. Le protocole expérimental de l'extraction ainsi que l'ensemble des résultats relatifs à l'impact du séchage sur les matériaux (essentiellement en terme de densification) sont décrits dans cette partie.

4.2. Résultats expérimentaux

4.2.1. Protocole expérimental de séchage

Tous les gels ont été séchés grâce à une extraction du solvant interstitiel par du dioxyde de carbone (CO_2) en conditions supercritiques. Un descriptif du banc expérimental utilisé pour le séchage et du protocole est donné en Annexe A1. Le protocole expérimental est le même pour toutes les extractions effectuées au laboratoire:

- Le séchage est réalisé dans un autoclave de 1 litre.
- Les gels sont totalement immergés dans de l'acétone afin d'éviter toute évaporation du solvant présent dans les pores des gels lors de la fermeture de l'autoclave.
- L'acétone en excès est purgée rapidement à une pression de 50 bars et une température de 25 °C.
- L'extraction de l'acétone (contenu dans la porosité des gels) par le CO_2 est réalisée à 85 bars et 40 °C. Ces conditions correspondent à un milieu monophasique du mélange binaire acétone – dioxyde de carbone (cf. Annexe A1.2). La phase de lavage dynamique dure 4 heures. Le débit en CO_2 pur entrant dans l'autoclave est de 5 kg/heure. Afin de maintenir la pression constante dans l'autoclave, c'est aussi le débit de sortie du mélange CO_2 /acétone. Une quantité voisine de 21 kg de CO_2 est utilisée pour toute l'extraction (i.e. quantité utilisée pour extraire la totalité de l'acétone initialement présente dans les gels).
- La dépressurisation de l'autoclave est relativement lente (4 bars/heure). En effet, les aérogels sont des matériaux avec une très faible perméabilité (de quelques nm^2) et des différences importantes de pressions entre l'intérieur et l'extérieur des gels peuvent entraîner des fractures irréversibles du réseau solide [27], par « explosion » de ce dernier.
- On vérifie que tous les échantillons sont secs par une pesée à la balance de précision à l'ouverture de l'autoclave. Tous les matériaux obtenus sont secs, ils ne varient pas en masse ni en forme à la sortie de l'autoclave (à la faible masse d'eau adsorbée près).

4.2.2. Observations générales

Les aérogels obtenus après extraction du solvant ne présentent pas de fractures visibles à l'œil nu. En revanche, on observe systématiquement un retrait volumique assez important entre le gel et l'aérogel. Ce phénomène est illustré à la figure II-26 en comparant les photographies de deux gels avec leurs aérogels correspondants pour deux formulations de la série A2 (5 %AC, [DBTDL] = 5 et DP_n = 190). Par exemple, pour la formulation AAC6, le diamètre du gel avant séchage est de 3,4 cm et il passe à environ 2,2 cm pour l'aérogel. En prenant l'hypothèse d'un retrait isotrope (c'est-à-dire que la hauteur du cylindre subit le même retrait linéaire que le diamètre), on peut estimer la variation volumique à environ 73 %. Pour la

formulation AAC8, le diamètre du gel est de 4 cm et celui de l'aérogel est de 3,3 cm, soit un retrait volumique de séchage de 44 % (avec ces mêmes considérations).

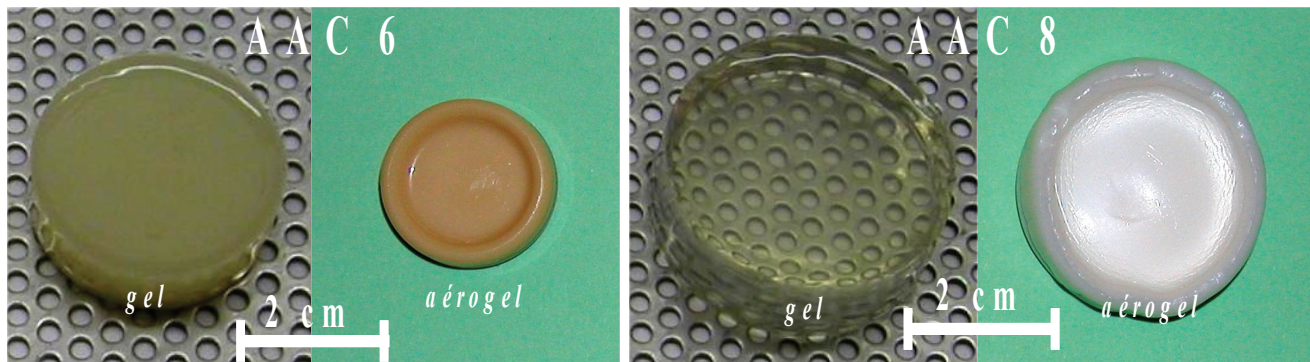


Figure II-26: Gel et aérogel de AAC6 ($AC/I = 1$) et de AAC8 ($AC/I = 11$)

Cependant, l'hypothèse d'un retrait isotrope apparaît peu probable par simple observation visuelle des échantillons (Figure II-26). On constate que les échantillons fortement réticulés ($AC/I = 1$) présentent une épaisseur « relativement » constante sur tout le diamètre et que le retrait peut être considéré comme pratiquement homothétique (coupe transversale de AAC1 sur la figure II-27) avec toutefois quelques différences selon la charge en acétate de cellulose. Ce sont les aérogels les plus chargés en précurseur (10 %AC, $AC/I = 1$) qui sont les plus cylindriques (AAC1 et AAC9).

En revanche, pour tous les échantillons moins réticulés ($AC/I \geq 5$), les bords du cylindre (au niveau des arêtes circulaires) sont relativement plus épais que la zone centrale. A titre d'illustration, les épaisseurs au centre et au bord ont été mesurées, à l'aide d'un micromètre, sur 7 monolithes différents obtenus par séchage de gels identiques de formulation AAC19. On aboutit à une valeur moyenne de 1,9 pour le rapport entre l'épaisseur au bord et celle au centre (cette anisotropie est notamment mise en évidence sur la coupe transversale de AAC19 en figure II-27).

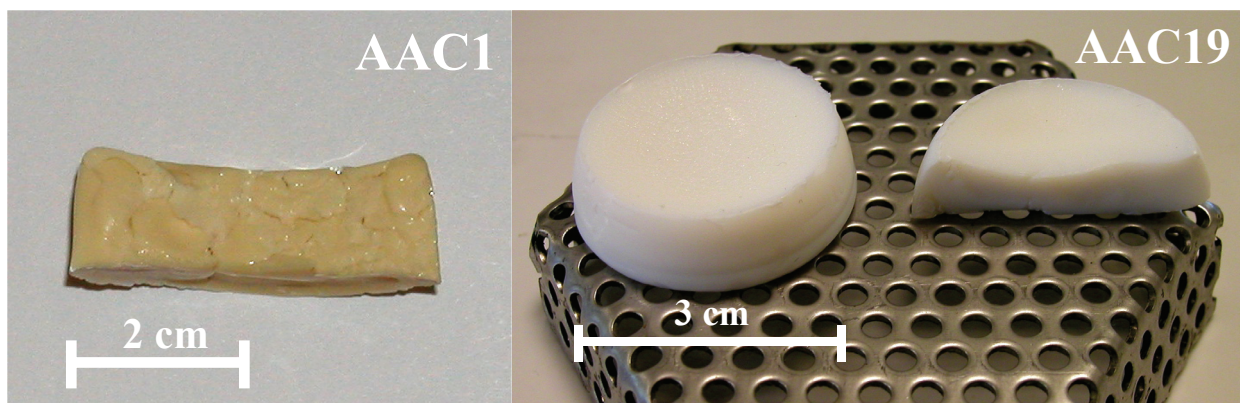


Figure II-27: Coupe transversale d'aérogels d'acétate de cellulose

Il est donc vraisemblable que le retrait réel global soit bien supérieur à celui estimé en considérant que la forme cylindrique est conservée au cours du séchage.

D'autre part, les examens visuels des échantillons permettent de mettre en doute l'homogénéité de la texture des aérogels élaborés. Tous les échantillons montrent une surface lisse et brillante, contrastant avec un cœur mat, probablement plus poreux. L'homogénéité de la texture poreuse des aérogels sera abordée plus en détails dans le chapitre III.

4.2.3. Retraits volumiques et facteurs de densification

✓ Définitions

L'estimation des volumes s'est avérée difficile pour une grande partie des aérogels synthétisés. En effet, comme nous venons de le voir, ils ne présentent pas une cylindricité parfaite. Les premières caractérisations structurales qui ont été effectuées sont les déterminations précises des densités apparentes (noté ρ_b) des aérogels par la méthode de pycnométrie au mercure (le principe de la mesure est rappelé en annexe).

L'ordre de grandeur du volume prélevé pour ces mesures est de $0,5 \text{ cm}^3$. Lorsque les échantillons ont la forme d'un disque (bord plus épais), on prélève un « quartier de tarte ». La fraction de l'échantillon utilisée est non négligeable, et elle peut-être considérée comme représentative de la densité moyenne globale. Cependant, il est probable que la densité au centre des disques soit plus grande que celle en périphérie.

Une méthode indirecte d'estimation du retrait consiste à utiliser les volumes spécifiques des matériaux, calculés à partir des densités. On introduit un taux de rétrécissement lié au séchage supercritique (noté τ_{SSC}) qui prend en compte uniquement la variation volumique observée entre le gel et l'aérogel. Contrairement au taux de retrait par synérèse qui est calculé à partir des volumes réels des sols et des gels (qui ont une forme monolithique presque parfaite), le τ_{SSC} est calculé en utilisant les densités du gel et de l'aérogel. L'expression de ρ_{gel} est donnée à l'équation II-19.

$$\rho_{gel} = \frac{m_{AC} + m_I}{V_{gel}} \quad \text{Equation II-19}$$

V_{gel} , m_{AC} et m_I ont déjà été définis en II.3.1.3.

L'équation II-20 donne l'expression de τ_{SSC} en fonction des volumes spécifiques. Ce taux de rétrécissement volumique permettra de comparer l'impact du séchage sur les matériaux en fonction de leur formulation. Il convient de rappeler qu'il ne prend pas en compte le phénomène de synérèse.

$$\tau_{SSC} = \frac{V_{SG} - V_{SA}}{V_{SG}} \quad \text{Equation II-20}$$

$V_{SG} (=1/\rho_{gel})$ et $V_{SA} (=1/\rho_b)$ sont respectivement les volumes spécifiques du gel et de l'aérogel.

D'autre part, afin de quantifier le retrait total subit par le sol lors du procédé d'élaboration (incluant donc à la fois la synérèse et le séchage supercritique), un retrait volumique noté τ_{total} est calculé pour chaque formulation dont l'aérogel a été caractérisé par pycnométrie au mercure (au travers de la densité apparente ρ_b) :

$$\tau_{total} = \frac{V_{SS} - V_{SA}}{V_{SS}} \quad \text{Equation II-21}$$

$V_{SS} (=1/\rho_{th})$ et $V_{SA} (=1/\rho_b)$ sont respectivement les volumes spécifiques du sol et de l'aérogel.

✓ *Résultats*

L'ensemble des résultats permettant d'évaluer l'impact du séchage des gels sur la densité des matériaux est récapitulé au tableau II-9. Ce tableau présente, pour chaque formulation, les paramètres chimiques (DP_n , %AC et AC/I), les différentes densités au cours du processus d'élaboration (ρ_{th} , ρ_{gel} et ρ_b) ainsi que les estimations des taux de retrait volumiques liés spécifiquement à la synérèse (τ_{syn}), au séchage (τ_{SSC}) et à l'ensemble du procédé d'élaboration (τ_{total}).

	Référence	Formulations Gels					Résultats Séchage			
		DP_n	% AC $\pm 5\%$	AC/I $\pm 5\%$	$\rho_{th} (g/cm^3)$ $\pm 10\%$	$\rho_{gel} (g/cm^3)$ $\pm 10\%$	$\rho_b (g/cm^3)$ $\pm 10\%$	$\tau_{syn} (\%)$ $\pm 20\%$	$\tau_{SSC} (\%)$ $\pm 20\%$	$\tau_{total} (\%)$ $\pm 20\%$
<i>Série A1</i>	AAC1	190	10	1	0,149	0,190	0,762	21	75	80
	AAC4	190	10	5	0,099	0,100	0,682	0	85	85
	AAC5	190	10	9	0,091	0,091	0,397	0	77	77
<i>Série A2</i>	AAC6	190	5	1	0,073	0,121	0,710	40	83	90
	AAC7	190	5	5	0,047	0,056	0,460	16	88	90
	AAC8	190	5	11	0,043	0,043	0,230	0	81	81
<i>Série B1</i>	AAC9	115	10	1	0,145	0,186	0,750	22	75	81
	AAC10	115	10	5	0,094	0,101	0,470	7	78	80
	AAC11	115	10	9	0,088	0,088	0,410	0	79	79
	AAC12	115	10	16	0,084	0,084	0,260	0	68	68
<i>Série B2_a</i>	AAC13	115	5	1	0,073	0,112	0,630	35	82	88
	AAC14	115	5	1	0,078	0,122	0,850	36	86	91
	AAC15	115	5	1	0,073	0,110	0,600	34	82	88
<i>Série B2_b</i>	AAC16	115	5	5	0,048	0,058	0,477	17	88	90
	AAC17	115	5	8	0,047	0,047	0,280	0	83	83
<i>Série B2_c</i>	AAC18	115	5	11	0,043	0,043	0,190	0	77	77
	AAC19	115	5	11	0,045	0,045	0,245	0	81	81
	AAC20	115	5	11	0,043	0,043	0,260	0	83	83

Tableau II-9: Résultats de densification après séchage des gels

En faisant varier les paramètres chimiques, il est possible d'obtenir une large gamme de matériaux secs, avec des densités variant de 0,190 à 0,850 g/cm³. Il est possible de remarquer dans le tableau II-9 que tous les taux de retrait entre le gel et l'aérogel (τ_{SSC}) sont essentiellement compris dans la zone 80 % \pm 10, à l'exception d'un point pour lequel le gel a subi un retrait inférieur à 70 % au cours du séchage. Il s'agit d'un gel très faiblement réticulé (AAC12).

En première approximation, on peut considérer que l'impact du séchage est à peu près identique pour toutes les formulations chimiques employées.

4.2.4. Impact du taux de réticulation sur la densité de l'aérogel

L'influence du taux de réticulation sur la densité finale de l'aérogel est marquée. La figure II-28 représente la densité apparente des aérogels en fonction du rapport AC/I pour quatre séries élaborées. Il est possible de constater que les gels préparés avec un large excès d'isocyanate (i.e. AC/I = 1) conduisent aux aérogels les plus denses. D'une part les quantités de matière introduite pour ces gels sont plus importantes que celles des formulations peu réticulées (AC/I supérieure à 5), d'autre part la forte contraction lors de la synérèse (mise en évidence par la valeur du τ_{syn} dans le tableau II-9), conduit à un retrait total plus important que les autres formulations. Les gels les moins réticulés conduisent eux aux densités les plus basses.

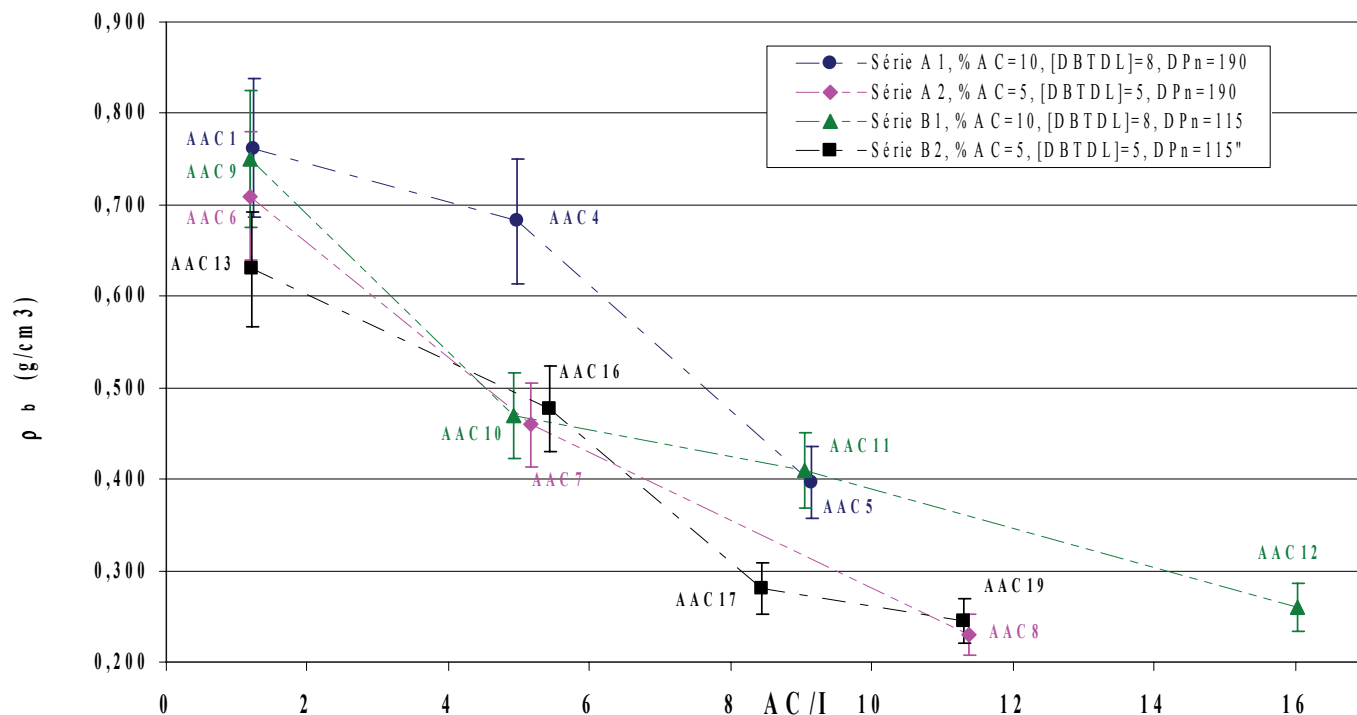


Figure II-28: Densité des aérogel en fonction du taux de réticulation

A titre d'illustration, l'évolution du volume au cours du procédé d'élaboration (pour un état initial identique) de deux matériaux se distinguant uniquement par leur taux de réticulation (très réticulé (AAC6) ou très faiblement réticulé (AAC8)) est illustrée en figure II-29.

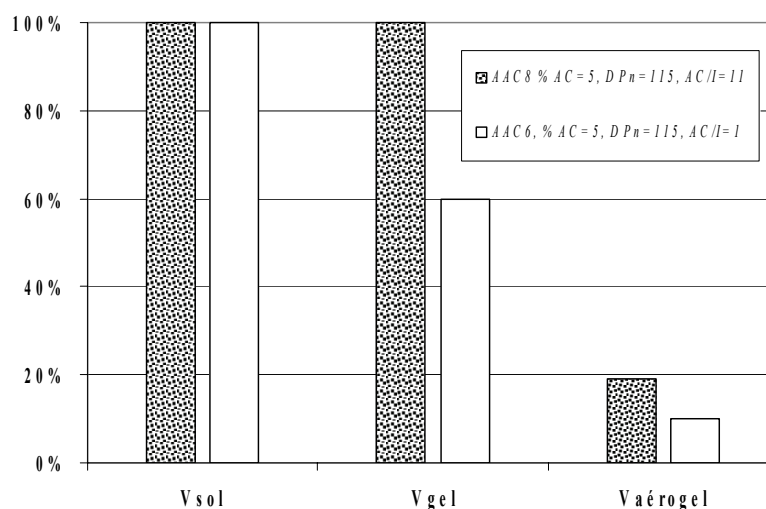


Figure II-29: Evolution des volumes au cours du procédé d'élaboration

Le volume final du matériau apparaît clairement dépendant de la quantité d'isocyanate introduite. Dans ce cas présent, il est doublé lorsqu'on est en sous stœchiométrie en isocyanate, par rapport à une réticulation sur stœchiométrique. Cette différence finale de volume est essentiellement causée par le phénomène de synérèse (qui fait chuter de 40 % le volume du gel de AAC6) et qui a été décrit précédemment (cf. II.3.3.1).

4.2.5. Impact de la concentration en acétate de cellulose sur la densité de l'aérogel

Sur la figure II-30, la densité de l'aérogel est représentée en fonction de la concentration en acétate de cellulose. Le taux de réticulation est identique pour chaque couple de point représenté. Il est possible de constater que la densité des matériaux augmente systématiquement lorsqu'on passe de 5 %AC à 10 %AC. En effet, en doublant la concentration en acétate de cellulose, on augmente significativement la quantité de matière en solution (le volume de sol étant constant) alors que les retraits au séchage sont identiques.

Cependant, cette augmentation de la densité est moins marquée pour les gels très réticulés (i.e. $AC/I = 1$). En effet, il a été vu précédemment que la concentration en acétate de cellulose a un impact notable sur les retraits par synérèse pour ce type de gels. Les gels à 5 %AC subissent un retrait volumique par synérèse presque deux fois plus important que ceux à 10 %AC. Si bien qu'au final, il est possible de constater que l'écart relatif n'est que de l'ordre de 10 % entre les densités des matériaux à 10 %AC et ceux à 5 %AC pour ces forts taux de réticulation.

En revanche, lorsque le taux de réticulation est plus faible (sous stœchiométrie en isocyanate, $AC/I \geq 5$), la contraction par synérèse est moins marquée. Par conséquent le fait d'utiliser une densité théorique de sol plus basse conduit à une densité finale nettement moins élevée.

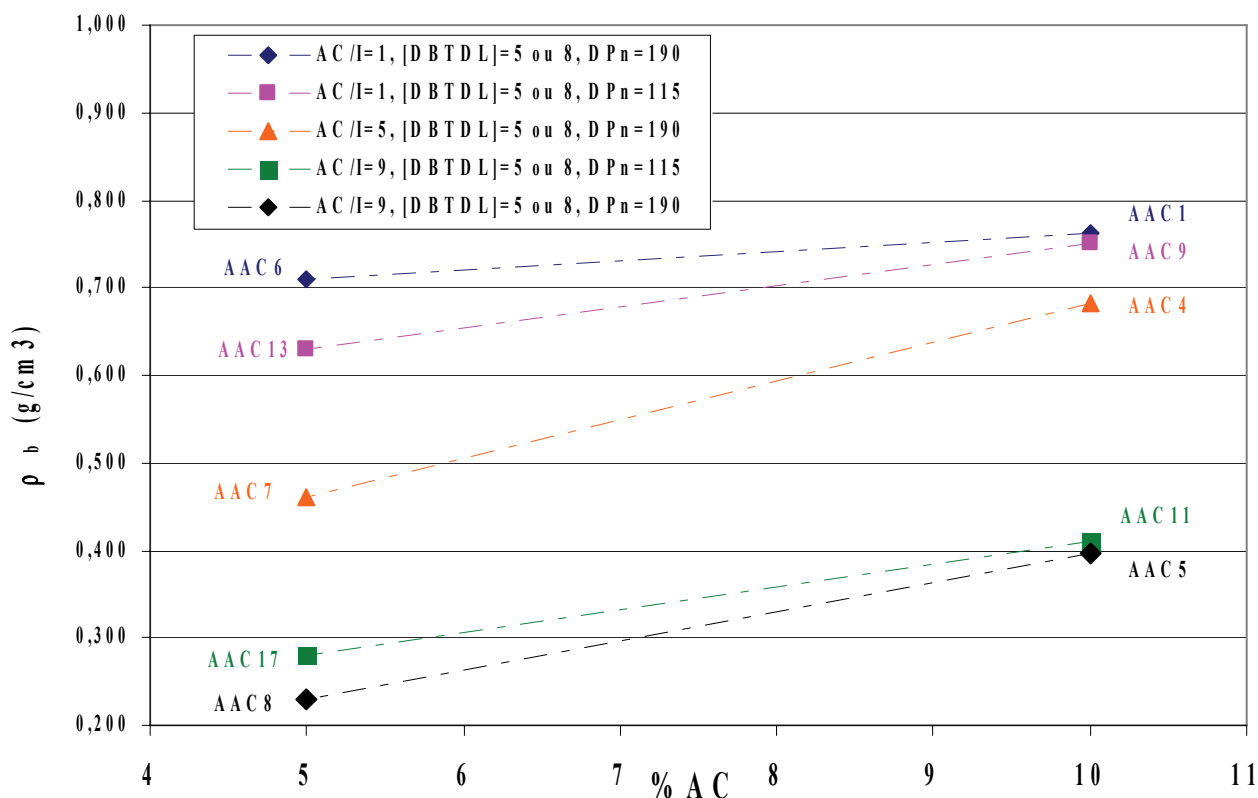


Figure II-30 : Densités apparentes des aérogels en fonction de la concentration en acétate de cellulose

4.2.6. Etude du phénomène de contraction des gels

✓ Introduction

Tous les gels d'acétate de cellulose étudiés subissent un large retrait volumique au cours du séchage en phase supercritique ($\tau_{SSC} \in [75\%; 85\%]$). Ce rétrécissement ne provient pas d'une contrainte mécanique. En effet, en comparaison avec un séchage évaporatif, il est bien connu que l'extraction à l'aide d'un fluide supercritique permet d'éviter en grande partie les contraintes capillaires [191] lorsqu'on opère au-dessus du point critique du mélange contenu dans les pores [192]. Ici, l'utilisation du diagramme binaire CO_2 – acétone (Annexe A1.2) a permis de vérifier que la pression d'extraction est supérieure à la pression critique d'un mélange à 38 °C. En conséquence, il est probable que le retrait volumique observé provient essentiellement d'interactions entre le gel et le CO_2 . La contraction de polymères réticulés causée par des phénomènes d'affinités chimiques a déjà été mise en évidence par Tanaka [95]. En effet, en remplaçant le solvant initial interstitiel (acétone) par un solvant différent (CO_2 supercritique), on force le polymère réticulé à atteindre un nouvel état d'équilibre (caractérisé notamment par la distance entre les chaînes) qui va dépendre de son affinité chimique avec le CO_2 mais également de l'élasticité du réseau solide [5,6]. En général, les gels inorganiques tels que ceux de silice ne subissent que très peu de retrait (τ_{SSC} de l'ordre de 10 %), contrairement aux systèmes organiques, plus élastiques. Par exemple, les gels de polyuréthane obtenus par réaction d'un monomère polyol avec un polyisocyanate subissent des retraits d'environ 60 % au cours du séchage [19,50].

✓ Estimation du paramètre de Hildebrand des gels

Le gel est constitué par des chaînes d'acétate de cellulose interconnectées entre elles. Il s'agit donc au final d'une seule macromolécule tridimensionnelle (comme pour tout polymère réticulé tel que par exemple le caoutchouc traité par vulcanisation). Ces réseaux réticulés (« crosslinked » en anglais) sont insolubles dans les solvants à cause des ponts par liaisons covalentes entre les chaînes.

Tanaka [95] a décrit les gels chimiques organiques réticulés de polyacrylamide, et a listé toutes les forces qui doivent gouverner la contraction ou l'expansion du réseau. Il a identifié deux forces principales :

- La première est liée à une propriété du gel qu'il appelle *élasticité caoutchouteuse*, et qui dérive de l'élasticité propre à chaque chaîne de polymère prise individuellement. Elle s'illustre par la résistance que la chaîne offre à une compression ou à un étirement. La direction de cette force dépend de comment sont positionnées les chaînes en comparaison à un degré intermédiaire d'extension correspondant à l'état d'équilibre. La température influence directement l'intensité de cette force mais pas sa direction.
- La seconde force qui agit sur le gel est *l'affinité polymère-solvant* qui peut être décrite comme une force d'interaction entre les chaînes du polymère et les molécules du solvant. Ces forces sont plus ou moins attractives, et dépendent principalement des propriétés électroniques des molécules. Si l'affinité des chaînes avec le solvant est bonne, les molécules de ce dernier vont entourer les filaments du polymère et celui-ci aura tendance à gonfler (expansion des chaînes). En revanche, une mauvaise affinité avec les molécules de solvant entraînera un retrait du gel car les chaînes du polymère ont une meilleure affinité entre elles qu'avec le solvant, et par conséquent elles auront tendance à se rapprocher.

Dans le cadre de ce travail, le gel organique peut-être considéré comme un polymère composé de filaments. Les chaînes ont la structure de l'acétate de cellulose et sont reliées entre elles par des liaisons uréthannes. Par conséquent, les forces de Tanaka peuvent également décrire le comportement de la structure.

L'affinité chimique d'un polymère envers un solvant peut-être quantifiée à l'aide d'une grandeur appelée paramètre de Hildebrand (δ). Ce dernier est évalué indirectement pour les polymères réticulés en immergeant le réseau polymérique dans différents solvants avec des paramètres de Hildebrand divers mais connus (procédure de balayage des différentes valeurs). Les solvants étant également classés selon

l'intensité des interactions hydrogène entre leurs molécules (faible, moyenne ou forte). Le réseau du polymère s'étire ou se rétracte (de manière non isotrope en général) avec différents degrés. L'expansion maximale des chaînes est obtenue lorsque le solvant a un paramètre de Hildebrand proche de celui du réseau polymérique [193,194]. Cette technique d'immersion dans plusieurs solvants a déjà été utilisée, notamment pour caractériser des résines de polyesters [195], ou encore du polystyrène réticulé par du vinylbenzène [196].

Cette méthode a été utilisée sur les gels d'acétate de cellulose afin d'encadrer le paramètre de Hildebrand. Après un lavage approprié des gels à l'acétone, ils ont été immergés dans différents solvants (en large excès volumique par rapport au gel) pendant plus de 7 jours. Il a été observé que la variation volumique des gels dépend significativement de la nature chimique du solvant (Tableau II-10). Ces observations restent qualitatives car il est difficile d'estimer un retrait non isotrope sur un gel humide d'autant plus que certains d'entre eux ont subi des contractions importantes. Il a été constaté que les gels ont des volumes « maximaux » dans l'acétone, alors que dans l'hexane, l'heptane ou encore l'éthanol ou le 2-propanol, ils subissent un retrait très important. Grâce à cette méthode qualitative, on peut estimer que le paramètre de Hildebrand du réseau polymérique réticulé se situe dans la gamme 18,6 à 21,1 MPa^{1/2}.

<i>Solvant</i>	<i>Paramètre de solubilité d'Hildebrand δ (MPa^{1/2})*</i>	<i>Intensité des interactions H</i>	<i>Rétrécissement du réseau polymérique **</i>
Hexane	14.9	faible	Important
Heptane	15.1	faible	Important
Ethyl acétate	18.6	moyenne	Pas significatif
Méthyle éthyle cétone	19.0	moyenne	Pas significatif
Acétone	20.3	moyenne	Référence (pas de retrait)
Acide acétique	20.7	forte	Pas significatif
Anhydride acétique	21.1	forte	Pas significatif
2-propanol	23.5	forte	Important
Ethanol	26.0	forte	Important

Tableau II-10: Procédure qualitative d'estimation de la contraction des gels dans différents solvants (*: Paramètre de solubilité des solvants issus du « Polymer Handbook 4th Edition » [194], **: observé visuellement)

Le CO₂ supercritique peut également être considéré comme un solvant. A la fin de la phase de séchage, l'autoclave est rempli essentiellement de ce solvant. Le réseau polymérique va donc atteindre un nouvel état d'équilibre qui va dépendre principalement des deux premières forces décrites précédemment. Il est possible d'estimer le type d'interaction entre le solvant CO₂ supercritique et le polymère en comparant les paramètres de Hildebrand de ces deux espèces.

✓ Calcul du paramètre de Hildebrand du CO₂ supercritique

Le CO₂ supercritique est un solvant aprotique et apolaire. Le paramètre de Hildebrand du CO₂ dans les conditions supercritiques proches de l'extraction (80 bars et 40 °C) est calculé à l'aide de la formule semi-empirique donnée en équation II-22 [193].

$$\delta = \left(1,25 P_c^{1/2}\right) \frac{\rho}{\rho_l} \quad \text{Equation II-22}$$

avec :

δ : paramètre de Hildebrand du CO_2 supercritique en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (à 40 °C et 80 bars).

P_c : pression critique du CO_2 supercritique pur en bars (égale à 73,8 bars à 40 °C).

ρ : densité du CO_2 supercritique en g/cm^3 (égale à 0,605 g/cm^3 à 40 °C et 80 bars).

ρ_l : densité du CO_2 liquide en g/cm^3 (égale à 2,7 g/cm^3)

L'équation II-22 conduit à une valeur de 4,9 $\text{MPa}^{1/2}$ soit 2,40 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Cette valeur est relativement éloignée du paramètre de Hildebrand précédemment estimé pour le polymère réticulé. Ainsi, le rétrécissement volumique observé sur les gels d'acétate de cellulose réticulé est certainement dû à une mauvaise affinité chimique entre le polymère et le CO_2 supercritique. L'hypothèse la plus probable est que les chaînes de polymère se rapprochent entre elles afin de compenser les interactions peu attractives avec le CO_2 supercritique. Au final, l'équilibre entre les forces mécaniques élastiques (élasticité caoutchouteuse du réseau) et les forces liées à l'affinité chimique permettent de l'amener à un nouvel état stable. Cet équilibre « physico-chimique » est à priori maintenu même lorsque le solvant des pores est remplacé par du CO_2 gazeux puis par de l'air. Néanmoins, il ne s'agit pas d'un retrait irréversible.

✓ Réversibilité du retrait volumique

Un des aérogels de formulation AAC19 a été ré-introduit dans un large excès d'acétone pendant une durée de 24 heures, dans un récipient fermé aux dimensions bien supérieures à celles de son moule initial. Sur la gauche de la figure II-31, on représente l'aérogel organique sec utilisé, il présente un diamètre d'environ 3 cm (il est issu d'un gel monolithique dont le diamètre avant séchage était de 4 cm). On observe un regonflement progressif et important du réseau après immersion dans l'acétone pendant 24 heures. Le gel correspondant est représenté sur la droite de la figure II-31.

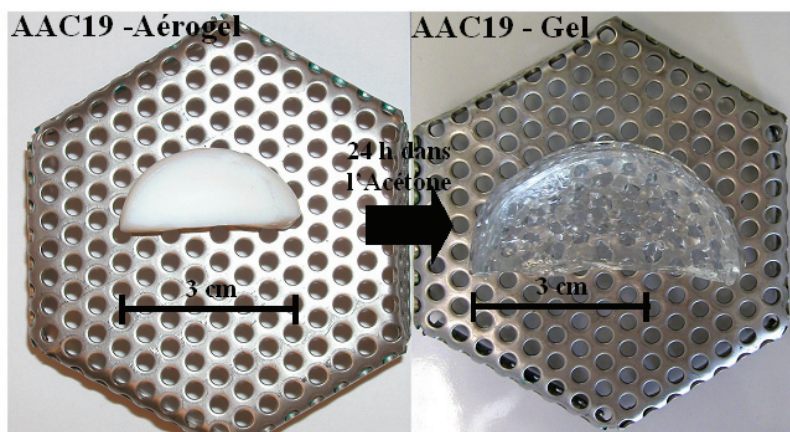


Figure II-31 : Réversibilité du gonflement du réseau polymère

Deux observations peuvent être faites. Tout d'abord, le gel ayant subi un séchage puis une re-expansion dans l'acétone apparaît moins homogène au centre. D'autre part, la reprise en volume apparaît importante car le diamètre final du gel « re-gonflé » est d'environ 5 cm. Ainsi les chaînes de polymère sans la contrainte du moule s'étirent d'avantage pour atteindre leur équilibre. Ceci est possible car cette formulation est peu réticulée. Cependant, le gel obtenu apparaît plus fragile que le gel initial synthétisé dans son moule. La réversibilité du gonflement semble donc confirmer l'hypothèse que les phénomènes de contraction-extension du réseau sont gouvernés par les forces décrites par Tanaka, c'est-à-dire les forces d'élasticité des chaînes et d'affinité chimique polymère solvant.

4.3. Conclusions sur le séchage des gels chimiques d'acétate de cellulose

L'extraction du solvant de synthèse a été systématiquement réalisée à l'aide de dioxyde de carbone (CO_2) et dans les conditions supercritiques du mélange binaire acétone- CO_2 . Ce type de séchage permet d'éviter l'apparition d'un ménisque d'interface liquide vapeur au sein des pores des gels. Celui-ci entraînerait une destruction du réseau polymérique initial. Les matériaux obtenus ne varient pas en masse ni en forme à la sortie de l'autoclave, ce qui signifie que l'acétone a bien été extrait du réseau. Les aérogels préparés sont donc secs et ne présentent pas de fractures visibles.

Il a été estimé, à partir des densités des gels et des aérogels correspondants, que tous les gels d'acétate de cellulose étudiés subissent un large retrait volumique au cours du séchage en phase supercritique ($\tau_{\text{SSC}} \in [75\%; 85\%]$). En première approximation, il est possible de considérer que le retrait associé au séchage est à peu près semblable quelle que soit la formulation.

En faisant varier les paramètres chimiques (AC/I, %AC, DP_n), il est possible d'obtenir une large gamme de matériaux secs, avec des densités variant de 0,19 à 0,85 g/cm^3 . Ces écarts de masse volumique sont attribués aux différences de densités théoriques du sol et au phénomène de synérèse qui accentue la contraction du gel pour une partie des formulations ($\text{AC/I} \leq 5$).

L'étude des densités apparentes en fonction du taux de réticulation a permis de mettre en évidence l'influence notable de AC/I sur la texture finale. Plus l'acétate de cellulose est réticulé, plus la masse volumique finale est élevée. Les ponts allophanates probablement présents pour les formulations sur stœchiométriques conduisent aux contractions par synérèse les plus élevées et par conséquent aux matériaux les plus denses élaborés.

En augmentant la concentration en acétate de cellulose du sol de 5 %AC à 10 %AC, on augmente également la densité finale des aérogels. Cependant, l'écart est moins marqué pour les formulations très réticulées ($\text{AC/I} = 1$) en raison du retrait important par synérèse des gels à 5 %AC.

A partir de considérations sur le paramètre de Hildebrand, il a été mis en évidence une mauvaise affinité chimique entre le réseau polymérique des gels d'acétate de cellulose et le CO_2 supercritique. Ainsi, lors du séchage, il est probable que l'on force le polymère réticulé à atteindre un nouvel état d'équilibre qui va dépendre de son affinité chimique avec le CO_2 et de l'élasticité du réseau solide. Ces phénomènes peuvent expliquer l'importance de la contraction du réseau observée lors du séchage en phase supercritique.

III - Caractérisations des aérogels organiques

III-1.	Introduction	86
III-2.	Analyses chimiques	86
2.1.	<i>Proportion du catalyseur piégé dans l'aérogel</i>	86
2.2.	<i>Comparaison des compositions mesurées et calculées</i>	88
III-3.	Propriétés structurales	93
3.1.	<i>Etude du réseau solide</i>	93
3.1.1.	Densité du squelette solide	93
3.1.2.	Texture par microscopie électronique	93
3.1.3.	Surfaces spécifiques et diamètres de particules	96
3.2.	<i>Etude du réseau poreux</i>	98
3.2.1.	Analyses de la porosité par adsorption d'azote	98
3.2.2.	Analyses de la porosité par porosimétrie au mercure	101
3.2.3.	Comparaison adsorption d'azote et porosimétrie au mercure	103
3.2.4.	Influence des formulations sur la texture poreuse	105
3.3.	<i>Conclusions structurales</i>	113
III-4.	Propriétés thermiques et hydriques	114
4.1.	<i>Conductivité thermique d'un aérogel monolithique</i>	114
4.2.	<i>Conductivité thermique d'un lit granulaire d'aérogel.</i>	115
4.2.1.	Elaboration du lit granulaire	115
4.2.2.	Caractérisation thermique du lit granulaire	117
4.3.	<i>Adsorption d'eau en atmosphère contrôlée</i>	119
4.4.	<i>Conclusions</i>	120

III-1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux différentes caractérisations menées sur les aérogels organiques dont l'élaboration a été présentée au chapitre II. Il se compose de trois parties.

La première partie apporte des informations sur la composition et la structure chimique des matériaux élaborés. Il aborde à partir d'analyses élémentaires le devenir du catalyseur introduit lors de la gélification, mais également les réactions envisageables selon les proportions du sol en réticulant.

La seconde partie concerne l'étude de la structure des aérogels. Il s'agit d'évaluer si les matériaux poreux élaborés sont bien nanostructurés et nanoporeux. La microscopie électronique à balayage a d'abord été utilisée pour donner les premières informations sur la texture. Deux techniques expérimentales de caractérisation ont été utilisées et confrontées afin d'évaluer les dimensions caractéristiques du réseau poreux des aérogels. L'influence des différents paramètres chimiques présentés précédemment (AC/I, %AC et [DBTDL]) sur les dimensions caractéristiques du réseau poreux est étudiée.

Dans la troisième partie, une première évaluation des propriétés thermiques de ces nouvelles structures est menée sur une des formulations, sélectionnée pour sa texture (densité parmi les plus basses obtenues).

III-2. Analyses chimiques

La composition élémentaire de différents aérogels a été mesurée par le service central d'analyses du CNRS à Vernaison. Il y a deux objectifs à ces mesures:

- Doser la quantité d'étain présente dans les matériaux secs afin de quantifier la proportion du catalyseur (le dibutyltin dilaurate) éventuellement piégé dans les aérogels.
- Comparer la composition élémentaire mesurée avec la composition calculée à partir des quantités de réactifs introduites. Il s'agit notamment d'étudier les cas de sur-stœchiométrie en réticulant par rapport à la réaction uréthane ($AC/I < [AC/I]_s = 3,3$), afin de se prononcer sur le devenir de l'excès de PMDI et sur les éventuelles réactions secondaires.

2.1. Proportion du catalyseur piégé dans l'aérogel

Les compositions massiques en carbone (%C), oxygène (%O), azote (%N), hydrogène (%H) et étain (%Sn) mesurées expérimentalement sur quatre matériaux différents sont résumées au tableau III-1. Il est possible de remarquer que tous ces aérogels, préparés avec le catalyseur dibutyltin dilaurate (DBTDL), possèdent des traces d'étain dans leurs compositions élémentaires.

	AAC5 (%) ± 1%	AAC6 (%) ± 1%	AAC9 (%) ± 1%	AAC17 (%) ± 1%
%C	50,3	58,9	59,3	50,6
%O	42,6	29,8	30,1	42,3
%H	5,7	5,5	5,0	5,7
%N	1,1	5,2	5,2	1,2
%Sn	0,3	0,6	0,4	0,2

Tableau III-1: Compositions élémentaires massiques expérimentales

Le pourcentage massique en étain mesuré est compris entre 0,2 et 0,6 % suivant les formulations. L'étain ne peut provenir que du catalyseur utilisé pour les gélifications. Malgré des quantités mesurées relativement faibles, il apparaît donc qu'une proportion du DBTDL introduit dans le sol est piégée dans le réseau polymérique après le lavage et le séchage des gels. On souhaite quantifier cette proportion (notée %DBTDL_p) pour ces aérogels.

$\%DBTDL_p$ est défini comme le rapport de la masse de catalyseur restante dans l'aérogel (notée $m_{DBTDL \text{ piégé}}$) par la masse totale de catalyseur introduite dans le sol lors de la gélification (notée $m_{DBTDL \text{ Sol}}$):

$$\%DBTDL_p = \frac{m_{DBTDL \text{ piégé}}}{m_{DBTDL \text{ Sol}}} \quad \text{Equation III-1}$$

Pour calculer $\%DBTDL_p$ il faut résoudre l'équation III-2, que l'on obtient en considérant que la valeur expérimentale mesurée pour l'étain ($\%Sn$) est égale au rapport entre la masse d'étain restante dans la structure par la masse totale de matière constituant l'aérogel. Pour ce calcul on considère que la totalité des atomes introduits pour la gélification se retrouve dans l'aérogel (cette hypothèse sera vérifiée par la suite).

La formule brute du DBTDL est $C_{32}O_4H_{64}Sn$ et sa masse molaire est de 631,5 g/mol. Sa composition massique est donc de 60,9 % en carbone, 10,1 % en oxygène, 10,2 % en hydrogène et 18,8 % en étain.

$$\%Sn = \frac{0,188 \cdot (\%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL \text{ sol}})}{m_{AC} + m_I + (\%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL \text{ sol}})} \quad \text{Equation III-2}$$

$\%Sn$: proportion massique mesurée en étain dans l'aérogel

m_{AC} : masse d'acétate de cellulose introduite dans le sol (g)

m_I : masse de PMDI introduite dans le sol (g)

$m_{DBTDL \text{ sol}}$: masse de DBTDL introduite dans le sol (g) (0,188 est la proportion massique d'étain dans le catalyseur)

Les valeurs de $\%DBTDL_p$ calculées pour les quatre aérogels sont résumées au tableau III-2. Il est possible de constater que pour des systèmes très réticulés (AC/I de l'ordre de 1), une proportion non négligeable ($\sim 40\%$) du catalyseur introduit pour la gélification se retrouve dans l'aérogel. Cette proportion diminue notablement pour les réseaux moins réticulés.

Référence	DPn	% AC ±5%	AC/I ±5%	%DBTDL _p (%) ± 5%
AAC5	190	10	9	19
AAC6	190	5	1	43
AAC9	115	10	1	36
AAC17	115	5	8	10

Tableau III-2: Fractions massiques expérimentales de dibutyltin dilaurate piégées dans l'aérogel

Il est possible que le catalyseur organométallique, qui est une molécule relativement encombrante avec 32 atomes de carbone, soit d'autant plus piégé dans le réseau poreux que le taux de réticulation est important, et que, comme nous le verrons par la suite, les pores de l'aérogel sont petits. Il est également possible que le catalyseur soit piégé au sein des particules solides à la suite des réactions de réticulation.

Dans la suite, on utilise la valeur calculée du $\%DBTDL_p$ pour la détermination des compositions théoriques en chaque élément.

2.2. Comparaison des compositions mesurées et calculées

Pour les quatre matériaux qui ont fait l'objet d'une mesure expérimentale, des valeurs (dites théoriques) ont été calculées pour chaque élément, à partir des masses totales introduites et des compositions élémentaires en chacun des réactifs (PMDI et acétate de cellulose). La contribution du catalyseur est également prise en compte à l'aide du %DBTDL_p. Les formules utilisées pour le calcul des différentes compositions théoriques (notées %_{th}) sont rappelées ci-dessous (Equations III-3 à III-6). Les coefficients correspondent à l'acétate de cellulose avec un DP_n de 115, ils varient très légèrement pour l'acétate de cellulose de DP_n = 190 (cf. Tableaux II.1 et II.4):

$$\%C_{th} = \frac{(0,489 \cdot m_{AC}) + (0,720 \cdot m_I) + (0,609 \cdot \%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL\ sol})}{m_{AC} + m_I + (\%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL\ sol})} \quad \text{Equation III-3}$$

$$\%O_{th} = \frac{(0,453 \cdot m_{AC}) + (0,127 \cdot m_I) + (0,101 \cdot \%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL\ sol})}{m_{AC} + m_I + (\%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL\ sol})} \quad \text{Equation III-4}$$

$$\%N_{th} = \frac{(0,111 \cdot m_I)}{m_{AC} + m_I + (\%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL\ sol})} \quad \text{Equation III-5}$$

$$\%H_{th} = \frac{(0,058 \cdot m_{AC}) + (0,042 \cdot m_I) + (0,102 \cdot \%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL\ sol})}{m_{AC} + m_I + (\%DBTDL_p \cdot m_{DBTDL\ sol})} \quad \text{Equation III-6}$$

m_{AC} : masse d'acétate de cellulose introduite dans le sol (g)

m_I : masse de PMDI introduite dans le sol (g)

$m_{DBTDL\ sol}$: masse de DBTDL introduite dans le sol (g)

Les atomes d'azote présents dans les aérogels proviennent uniquement du réticulant. Le PMDI contient l'élément azote de part la présence des nombreuses fonctions isocyanate (NCO) sur son squelette aromatique (cf. sa structure chimique et sa composition élémentaire au II.2.1.2). Dans les paragraphes suivants, les formulations élaborées avec des quantités sous-stœchiométriques en réticulant par rapport à la réaction uréthane (i.e. AC/I > 3,3) sont distinguées de celles préparées avec un large excès en PMDI (i.e. AC/I < 3,3).

✓ Proportions sous-stœchiométriques

Le tableau III-3 résume les valeurs mesurées et celles calculées pour deux aérogels différents élaborés avec des proportions sous-stœchiométriques.

	AAC5 (%) ± 1%	AAC5 _{th} (%) ± 3%	AAC17 (%) ± 1%	AAC17 _{th} (%) ± 3%
%C	50,3	50,0	50,6	51,5
%O	42,6	43,0	42,3	41,7
%H	5,7	5,7	5,7	5,4
%N	1,1	1,0	1,2	1,2
%Sn	0,3	0,3	0,2	0,2

Tableau III-3: Compositions élémentaires massiques d'aérogels peu réticulés (AC/I ~ 8)

Il est possible de remarquer que l'écart est faible (inférieur à 0,5 en moyenne) entre les valeurs expérimentales et calculées. Ainsi, il est probable que la totalité des atomes amenés par le réticulant et l'acétate de cellulose lors de la gélification se retrouve dans le polymère élaboré. Ainsi, tout l'azote introduit sous la forme d'isocyanate dans le sol se retrouve dans l'aérogel. Pour ces formulations en large

sous stœchiométrie d'hydroxyles par rapport aux isocyanates, il est très probable que l'azote soit uniquement engagé dans des liaisons uréthannes dans le réseau polymérique. En effet, il est généralement admis dans la littérature qu'en présence de proportions stœchiométriques ou d'un excès en groupements hydroxyles par rapport à l'isocyanate, la réaction prépondérante à température ambiante est la formation des uréthannes (cf. II.2.2.3.).

Cependant, il est tout de même possible d'envisager qu'une partie de l'isocyanate n'a pas réagi, et est piégée dans le réseau. Le spectre en absorbance infrarouge réalisé sur l'échantillon AAC17 (Figure III-1) ne montre pas de pic marqué à 2250 cm^{-1} (vibration forte typique des isocyanates illustrée sur la figure III-2), ce qui semble confirmer que les fonctions NCO ont disparu et donc qu'il n'y a pas de PMDI libre.

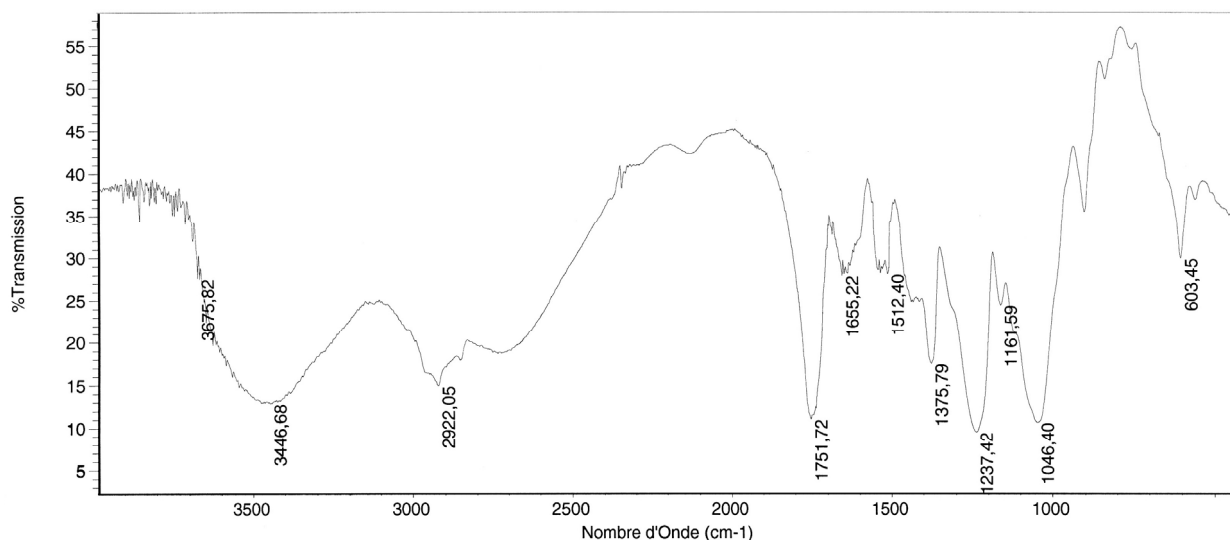


Figure III-1: Spectre infrarouge de l'aérogel AAC17 (%AC = 5, $DP_n = 115$, AC/I = 8)
(Pastille de KBr mélangé à des poudres d'aérogel broyé analysée sur un spectromètre FT-IR Nicolet 510P)

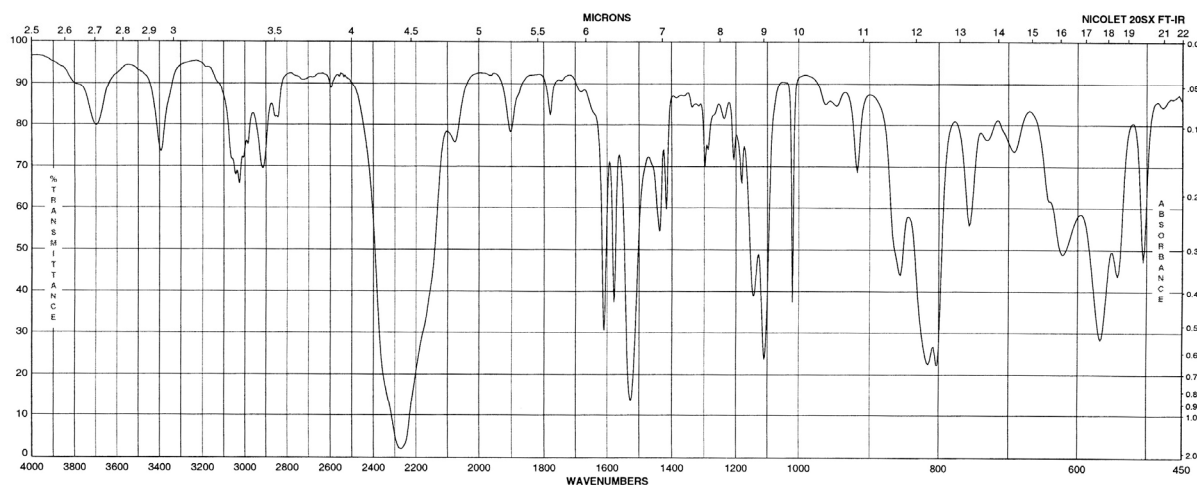


Figure III-2: Spectre infrarouge à transformée de Fourier du MDI [174]

Les pics observés à la figure III-1 à 1046 , 1237 et 1375 cm^{-1} proviennent de la chaîne d'acétate de cellulose (cf. Figure II-2) et sont attribués aux différentes liaisons simples C-O du polymère. Le pic à 1751 cm^{-1} est typique de la double liaison C=O et provient en grande partie des fonctions acétates du polymère. Néanmoins, des groupements C=O sont également créés lors de la formation des fonctions uréthannes et peuvent contribuer à ce pic. Il est probable que les pics entre 1500 et 1700 cm^{-1} proviennent des vibrations des doubles liaisons C=C des noyaux aromatiques apportés par le PMDI. Les pics entre 2850 et 3000 cm^{-1} sont classiquement attribués aux liaisons simples C-H. Le pic large entre 3200 et 3600 cm^{-1}

cm^{-1} provient des liaisons hydroxyles qui n'ont pas réagi et des liaisons NH présentes sur les fonctions uréthannes (avec éventuellement des traces d'eau adsorbée).

✓ *Proportions sur-stœchiométriques*

Des dosages par spectroscopie d'absorbance en ultra violet ont été réalisés sur un mélange comprenant l'acétone de synérèse (obtenue après un vieillissement du gel d'une semaine) et l'acétone de lavage des gels très réticulés de formulation AAC9. La ligne de base de l'absorption est réalisée avec de l'acétone pure. Parallèlement, le PMDI et le DBTDL en solution dans l'acétone ont ensuite été caractérisés seuls en spectroscopie afin de déterminer leurs pics d'absorbance. Le DBTDL ne donne pas de pic d'absorption entre 250 et 500 nanomètres, en revanche, on constate un pic d'absorption assez large centré à 327,9 nanomètres pour le PMDI dans l'acétone (Figure III-3 a)). On utilise cette longueur d'onde afin d'évaluer la quantité de PMDI présente dans le mélange (acétone de synérèse et acétone de lavage de gels de AAC9) (Figure III-3 b)).

Un étalonnage de l'absorbance à 327,9 nanomètres est effectué à l'aide de différentes solutions de concentrations connues en réticulant. En utilisant la loi de Beer-Lambert, la concentration en PMDI dans l'acétone du mélange est mesurée. On dose une concentration massique relativement faible ($2,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$), qui permet d'évaluer que seulement 0,7 % de la quantité de PMDI initialement introduite dans le sol, est présente dans le mélange (acétone de synérèse et acétone de lavage des gels). Ainsi, l'excès de PMDI (par rapport à la stœchiométrie de la réaction uréthane) n'est pas entraîné lors des lavages des gels.

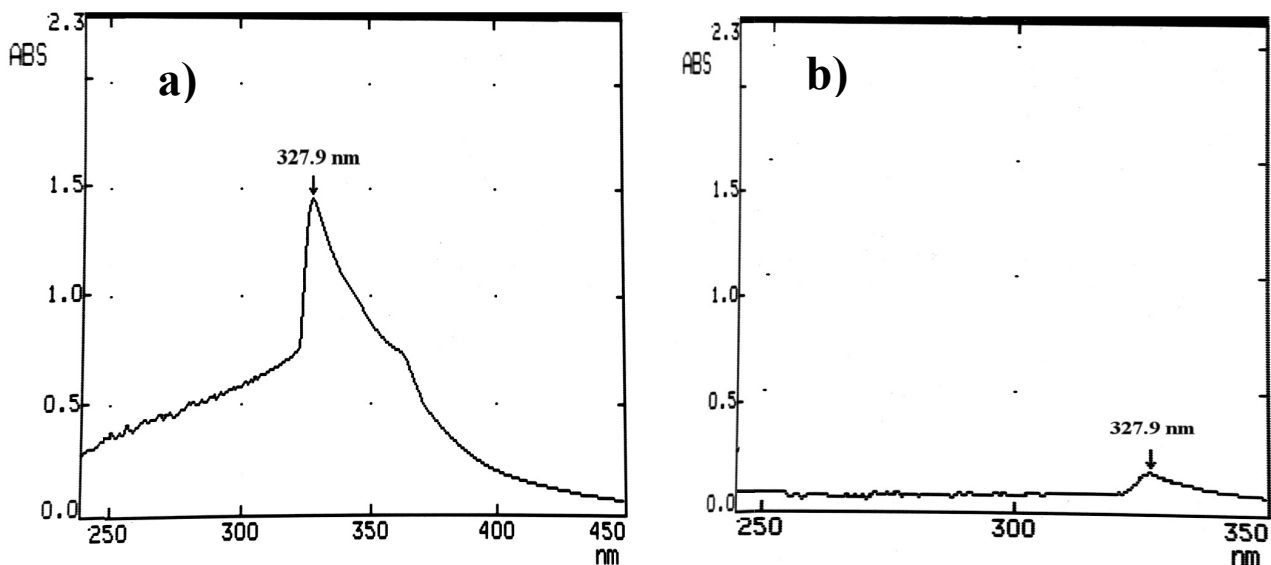


Figure III-3: Spectroscopies d'absorbance en ultra violet a) PMDI à $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ dans de l'acétone b) Acétone de synérèse de AAC9

Il y a plusieurs hypothèses possibles sur le devenir du PMDI en excès par rapport à la réaction uréthane:

- 1) Il est éliminé lors de l'étape d'extraction supercritique des gels.
- 2) Il reste piégé (sans réagir) dans la structure de l'aérogel.
- 3) Il réagit avec d'autres espèces présentes dans le réseau. Les réactions les plus probables (cf. II.2.2.3) sont la formation d'allophanates par réaction du PMDI avec les fonctions uréthannes synthétisées.

Les analyses élémentaires sont utilisées afin de vérifier la première hypothèse émise. Ainsi, deux aérogels élaborés avec un large excès molaire de fonctions isocyanates par rapport aux fonctions hydroxyles (apportées par l'acétate de cellulose) ont été analysés. Le tableau III-4 résume les valeurs mesurées et

calculées pour ces deux formulations. Ici aussi, il apparaît que pour un même matériau les valeurs mesurées et calculées sont très proches pour tous les éléments.

	AAC6 (%) ± 1%	AAC6 _{th} (%) ± 3%	AAC9 (%) ± 1%	AAC9 _{th} (%) ± 3%
%C	58,9	58,8	59,3	59,4
%O	29,8	30,5	30,1	30,1
%H	5,5	5,2	5,0	5,1
%N	5,2	4,9	5,2	5,0
%Sn	0,6	0,6	0,4	0,4

Tableau III-4: Compositions élémentaires massiques d'aérogels fortement réticulés (AC/I = 1)

Ainsi, pour ces formulations où un large excès de polyisocyanate a été introduit, la totalité des atomes amenés par le réticulant lors de la gélification se retrouve dans le polymère élaboré. Le séchage supercritique n'élimine donc pas l'excès de réticulant.

Parallèlement, le spectre d'absorption infrarouge de AAC9 (Figure III-4) confirme qu'aucune trace d'isocyanate n'est présente dans l'aérogel (pic à 2250 cm⁻¹ inexistant). Ce résultat infirme la seconde hypothèse.

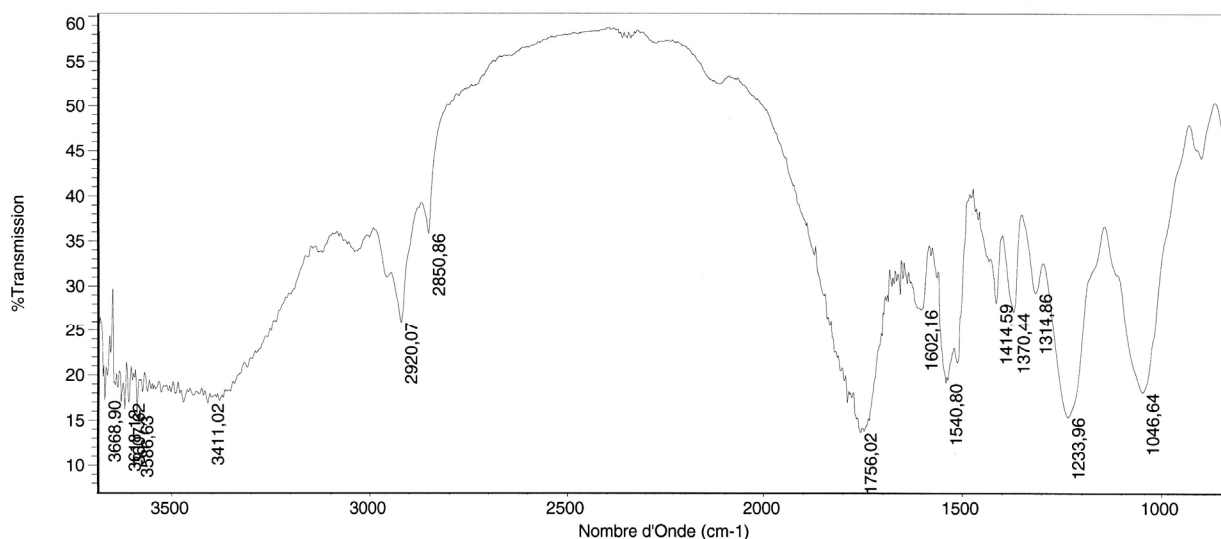


Figure III-4: Spectre infrarouge de l'aérogel AAC9 (%AC= 10, DPn=115, AC/I=1)
(Pastille de KBr mélangé à des poudres d'aérogel broyé analysée sur un spectromètre FT-IR Nicolet 510P)

L'hypothèse la plus probable est donc l'existence de réactions secondaires de formation d'allophanates par réaction du PMDI avec les groupes NH des uréthannes.

Sur la figure III-5 les deux types de réticulations envisageables sont schématisés. Un premier réseau (représenté en jaune) est formé par des ponts uréthannes, il se forme lorsque le PMDI réagit avec les fonctions hydroxyles de l'acétate de cellulose. Dans le cas de proportions sous stœchiométriques, il est probable que le réseau de réticulation soit uniquement constitué par ce type de ponts. L'excès de réticulant polyfonctionnel (par rapport aux fonctions hydroxyles) peut s'accompagner d'un pontage entre les fonctions uréthannes. Ces réactions conduisent à la formation d'un réseau secondaire de réticulation, schématisé chimiquement sur la figure III-5 par les ponts allophanates. Il est possible de constater que la formation d'un pont allophanate s'accompagne de la formation de nouvelles liaisons NH libres. Celles-ci peuvent (en théorie) réagir à leur tour avec une fonction isocyanate.

Le spectre d'absorbance en infrarouge de l'échantillon AAC9 (Figure III-4) présente un pic à 1756 cm^{-1} beaucoup plus large que celui de l'échantillon AAC17 (Figure III-3). L'existence des nombreuses doubles liaisons C=O avec des environnements chimiques différents (C=O sur les ponts uréthanes, allophanates ou sur l'acétate de cellulose) explique certainement sa forme. Le signal large observé au-dessus de 3200 cm^{-1} provient sans doute des liaisons NH des ponts allophanates ou de traces d'eau adsorbée.

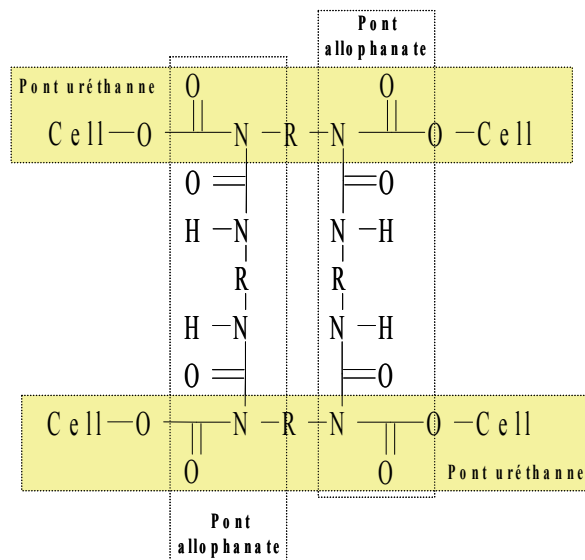


Figure III-5: Schéma des réactions secondaires envisageables (Cell = acétate de cellulose, R= structure aromatique du PMDI)

L'existence d'un réseau secondaire de réticulation avait déjà été supposée après étude des contractions volumiques des gels en fonction du taux de réticulation (cf. II.3.3.1). Il est certain que des méthodes analytiques complémentaires telles que la résonance magnétique nucléaire du proton ou du carbone sont nécessaires afin de confirmer l'existence de ces liaisons chimiques.

III-3. Propriétés structurales

La structure et les propriétés du réseau solide des aérogels élaborés, ainsi que leurs propriétés poreuses (volumes poreux et tailles des pores) sont étudiées dans cette partie.

3.1. Etude du réseau solide

3.1.1. Densité du squelette solide

La densité du squelette solide (ρ_s) est évaluée par la technique de la pycnométrie à l'hélium [8,9]. La molécule d'hélium est suffisamment petite pour remplir l'ensemble des pores du matériau, excepté bien entendu ceux qui sont fermés. Les molécules peuvent donc recouvrir efficacement le réseau solide constituant le squelette des aérogels et conduire à une bonne estimation de son volume. Couplée à une pesée avec une balance de précision, cette technique permet d'estimer la densité du squelette solide. Les mesures ont été réalisées par René Pirard (Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie, Université de Liège) à l'aide d'un pycnomètre à hélium de type Micromeritics Accupyc 1330. Les résultats obtenus sur deux aérogels différents sont récapitulés au tableau III-5.

Référence	ρ_s (g/cm ³) ± 1%	V _{ss} (cm ³ /g) ± 1%
AAC5	1,45	0,69
AAC19	1,35	0,74

Tableau III-5: Densité et volume spécifique du squelette solide

Dans la suite du chapitre, on fait donc l'hypothèse que le réseau polymérique possède à peu près la même densité quelle que soit la formulation du sol. Ainsi, on utilisera la valeur moyenne de $\rho_s = 1,40 \text{ g/cm}^3$ (soit un volume spécifique $V_{ss} = 0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$), notamment pour les calculs de diverses propriétés texturales telles que la porosité, le volume spécifique poreux et la taille des particules solides.

3.1.2. Texture par microscopie électronique

La texture des aérogels a été observée à l'aide de la technique de microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus ont été réalisés par le Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research (Fhg-IAP) de Berlin, dans le cadre du projet européen AEROCELL.

Des cryofractures réalisées à la température de l'azote liquide (77 K) ont permis d'analyser des prélèvements au cœur du matériau. En effet, l'intérieur des aérogels apparaît plus poreux que la surface qui semble visuellement lisse. Les clichés ont été obtenus sur un microscope JEOL-JSM 6330F à haute résolution. L'analyse s'effectue sous vide, à 5 kV, avec des échantillons recouverts par quelques nanomètres de platine.

Le tableau III-6 résume les paramètres chimiques des diverses formulations caractérisées par microscopie électronique et qui sont représentées dans cette partie.

Les grossissements faibles (avec des échelles de l'ordre du micromètre) ne permettent pas de discerner le réseau solide ni le réseau poreux des aérogels très réticulés (i.e. AC/I = 1) (Figure III-6a). A plus fort grossissement, on commence à distinguer des particules constitutives du polymère réticulé ainsi que des zones plus foncées, qui doivent correspondre à du vide, donc vraisemblablement au réseau poreux des matériaux (Figure III-6b).

Référence	DP _n	%AC ±5%	AC/I ±5%	[DBTDL] (g/L) ± 5%	ρ_b (g/cm ³) ± 10%
AAC9	115	10	1	8	0,750
AAC12	115	10	16	8	0,260
AAC13	115	5	1	1	0,630
AAC18	115	5	11	1	0,190
AAC19	115	5	11	5	0,245
AAC20	115	5	11	10	0,260

Tableau III-6: Formulations et masses volumiques des aérogels analysés par microscopie électronique à balayage

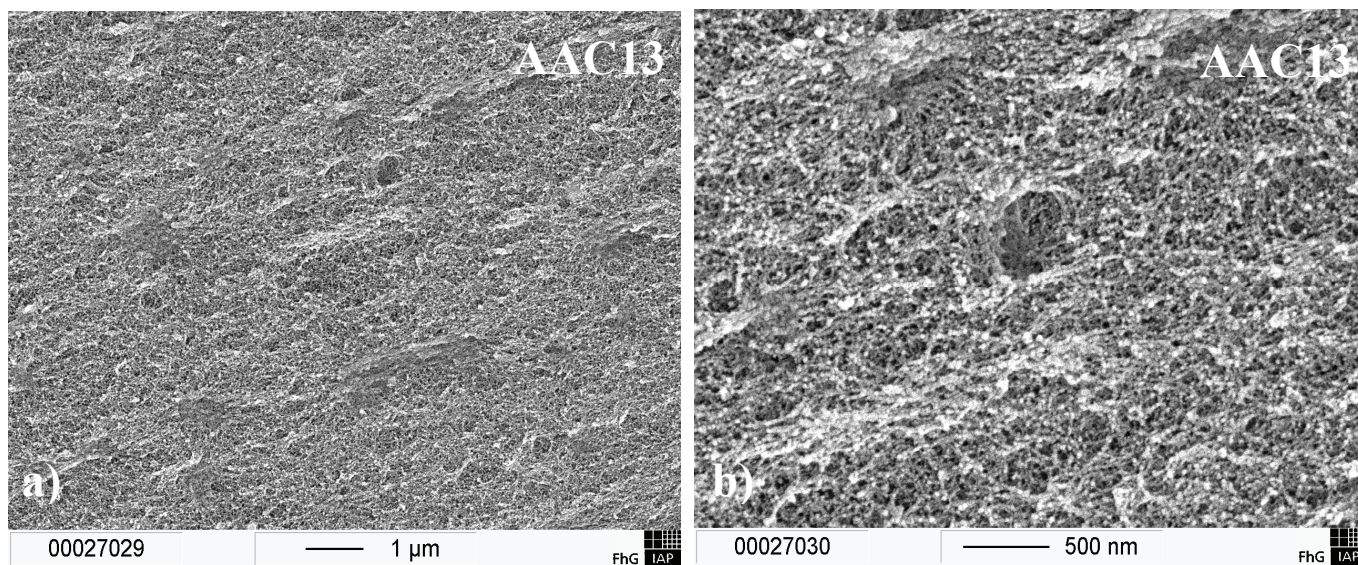


Figure III-6: Microscopie électronique à balayage pour l'aérogel AAC13 (AC/I = 1)

La figure III-7 représente deux aérogels qui ne diffèrent que par le taux de réticulation. L'aérogel peu réticulé (AAC12, figure III-7b) semble plus poreux que son équivalent très réticulé (AAC9, figure III-7a).

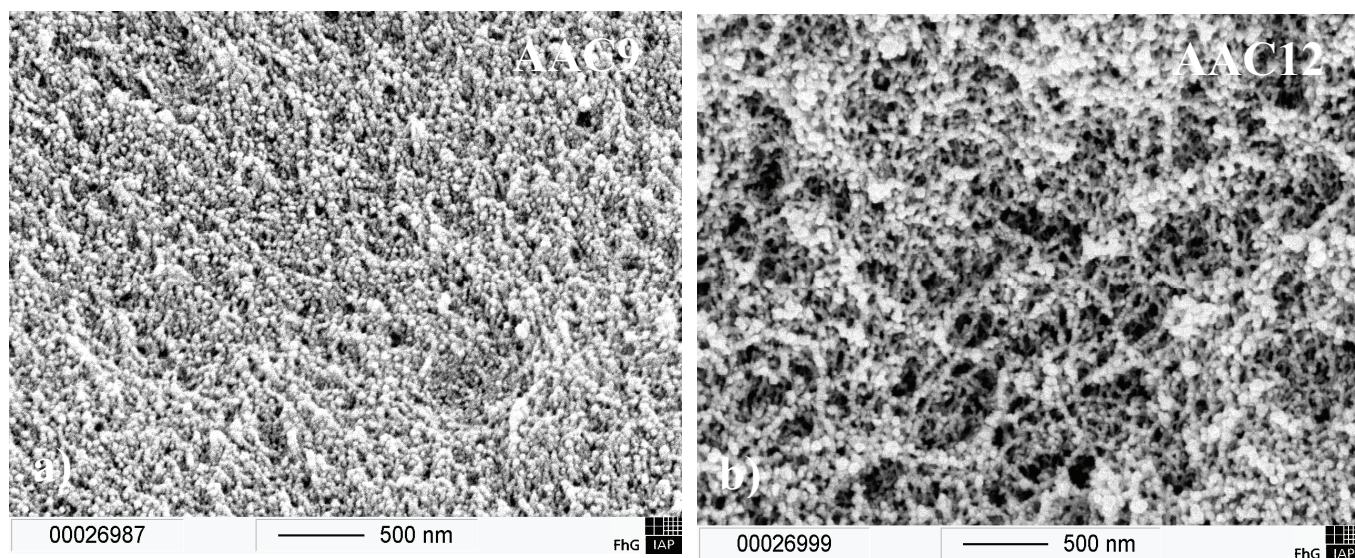


Figure III-7: Microscopie électronique à balayage a) AAC9 (AC/I = 1) b) AAC12 (AC/I = 16).

La figure III-8 représente deux aérogels qui ne diffèrent que par la concentration en catalyseur utilisé. Les clichés apparaissent relativement semblables.

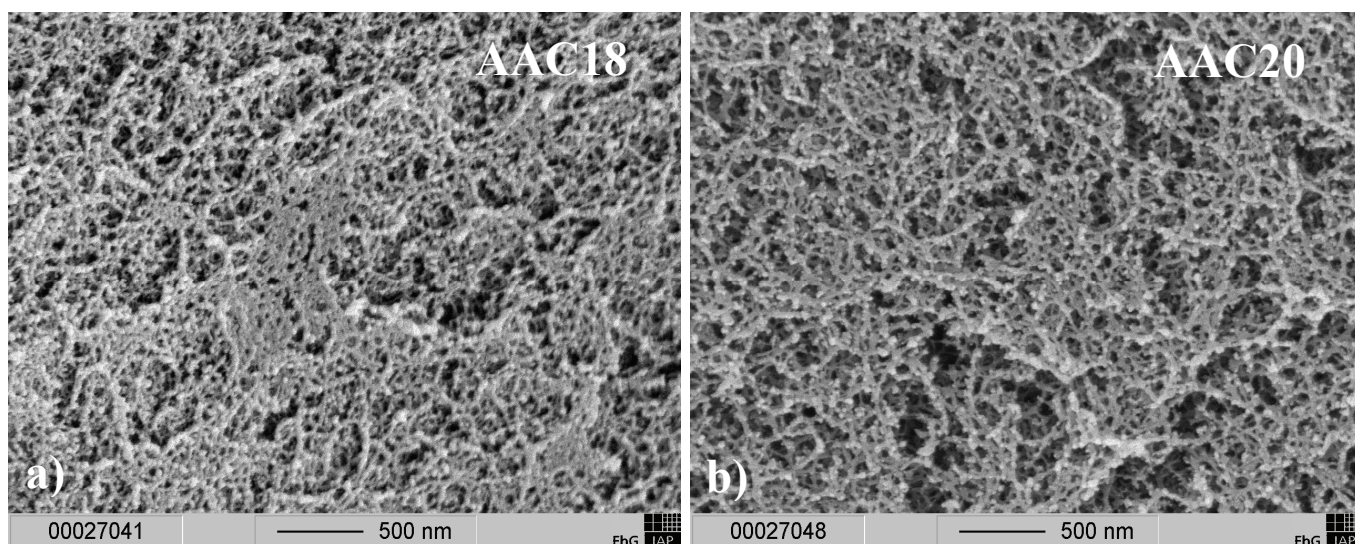


Figure III-8: Microscopie électronique à balayage pour les aérogels a) AAC18, b) AAC20.

Il est possible de constater sur la figure III-9 que des macropores isolés sont présents au sein du réseau poreux de l'aérogel AAC19. Un plus fort grossissement de ce même aérogel fait apparaître un second réseau poreux beaucoup plus fin qui semble constituer la structure des parois de ces grands macropores (Figure III-10).

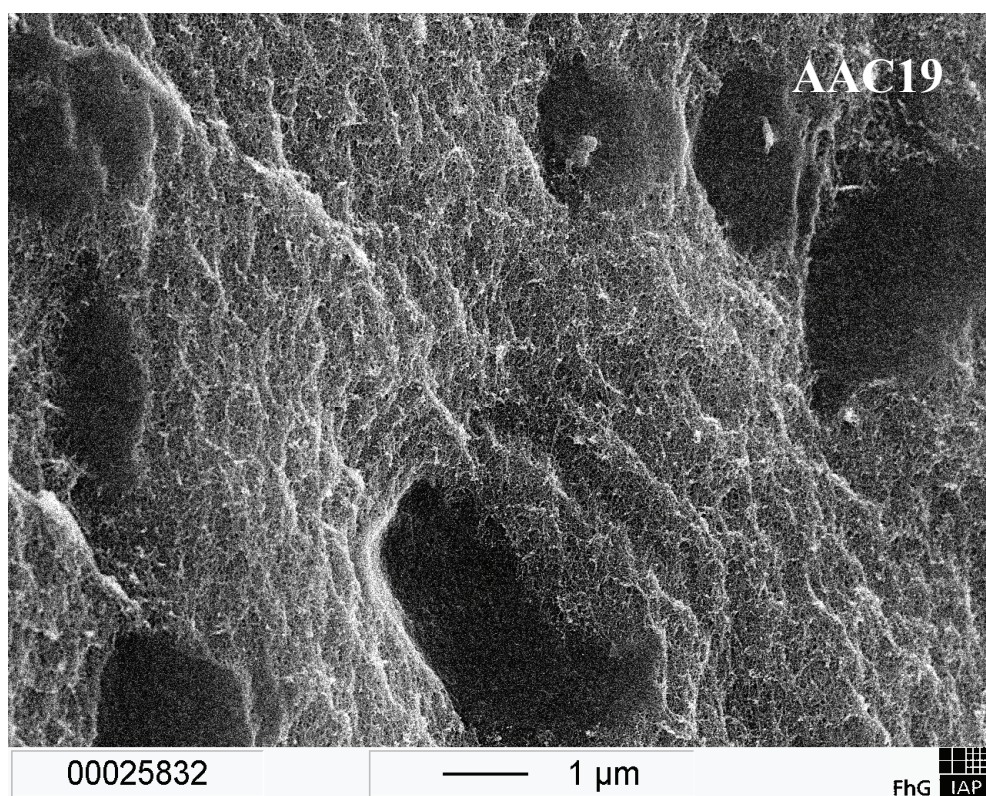


Figure III-9: Microscopie électronique à balayage de l'aérogel AAC19 (faible grossissement)

Pour l'ensemble des formulations étudiées, les clichés MEB montrent un réseau solide plutôt fibrillaire. Les fibrilles semblent constituées par une agrégation de particules sphériques, comme en témoignent les structures en « collier de perle » observées sur les figures III-8 et III-10.

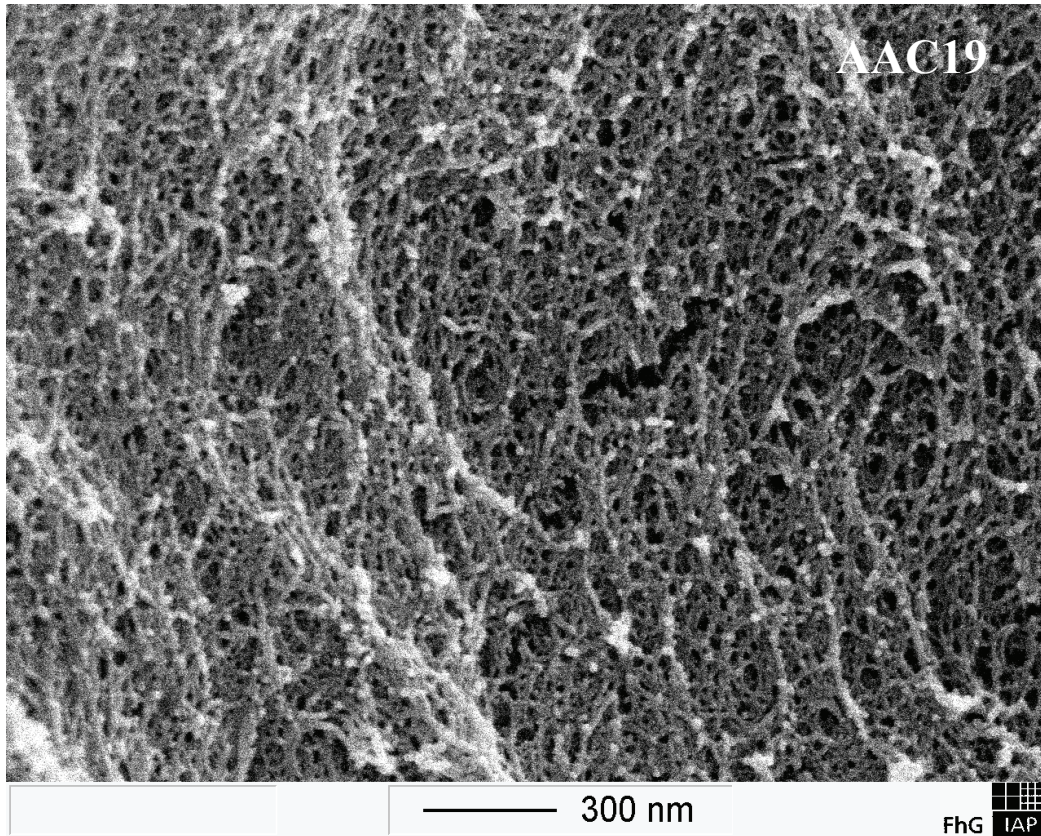


Figure III-10: Microscopie électronique à balayage de l'aérogel AAC19 (fort grossissement)

En conclusion, la microscopie donne un premier aperçu de la texture des matériaux mais les clichés mettent en évidence peu de différences. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres méthodes de caractérisations structurales pour pouvoir établir des comparaisons plus poussées.

3.1.3. Surfaces spécifiques et diamètres de particules

La plupart des aérogels élaborés a été caractérisée par la technique d'adsorption d'azote. Cette dernière est classiquement utilisée pour analyser les matériaux poreux. La surface spécifique a été estimée classiquement par la méthode BET (S_{BET}). Le modèle de calcul à partir des isothermes d'adsorption d'azote, pour la détermination de S_{BET} est rappelé en Annexe A2.2.2. En faisant l'hypothèse que les aérogels sont constitués par une agrégation de sphères, on peut relier le diamètre des particules élémentaires sphériques du réseau solide (noté d_p) aux propriétés structurales du réseau solide (S_{BET} et V_s). On assimile alors la surface S_{BET} à l'aire d'interface calculée à partir de la géométrie des particules:

$$d_p = 6 \frac{V_s}{S_{BET}} \quad \text{Equation III-7}$$

avec :

d_p est le diamètre des sphères élémentaires du réseau solide en nanomètre (nm).

V_s est le volume spécifique ($1/\rho_s$) du squelette solide égal à $7,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$.

S_{BET} est la surface spécifique exprimée en m^2/kg .

Une autre hypothèse pour évaluer un diamètre caractéristique d'encombrement du solide est de considérer que les particules sont accolées les unes aux autres (i.e. interpénétrées) et forment des fibres cylindriques de diamètre $d = 4 \cdot V_s / S_{BET}$. Il est certain que pour cette dernière hypothèse, la surface accessible est sous-estimée car les cylindres ne sont pas lisses. En toute rigueur, le diamètre caractéristique de la structure solide est compris entre ces deux valeurs.

L'ensemble des valeurs de surfaces spécifiques et de diamètres de particules (calculées avec l'équation III-7) pour les diverses formulations étudiées est résumé dans le tableau III-7.

Les surfaces spécifiques mesurées sur les aérogels d'acétate de cellulose sont comprises entre 150 et 300 m²/g. Comparées à la plupart des autres matériaux de type aérogel (aérogels de silice et de résorcinol-formaldéhyde), ces valeurs apparaissent relativement faibles.

	Référence	Formulations				Structures réseaux solides	
		DPn	% AC ±5%	AC/I ±5%	[Catalyseur] (g/L) ± 5%	S _{BET} (m ² /g) ±5%	d _p (nm) ±5%
<i>Série A1</i>	AAC1	190	10	1	8	232	18
	AAC4	190	10	5	8	159	27
	AAC5	190	10	9	8	140	31
<i>Série A2</i>	AAC6	190	5	1	5	250	17
	AAC7	190	5	5	5	287	15
	AAC8	190	5	11	5	340	13
<i>Série B1</i>	AAC9	115	10	1	8	237	18
	AAC10	115	10	5	8	222	19
	AAC11	115	10	9	8	361	12
<i>Série B2_a</i>	AAC13	115	5	1	1	250	17
	AAC14	115	5	1	5	212	20
	AAC15	115	5	1	10	214	20
<i>Série B2_b</i>	AAC16	115	5	5	5	252	17
	AAC17	115	5	8	5	284	15
<i>Série B2_c</i>	AAC18	115	5	11	1	197	22
	AAC19	115	5	11	5	246	17
	AAC20	115	5	11	10	150	29

Tableau III-7: Bilan des résultats structuraux du squelette polymérique des aérogels

En l'état, il est difficile d'établir des corrélations entre les surfaces spécifiques et les formulations. Des analyses complémentaires sont nécessaires afin d'étudier le réseau solide (études SAXS par exemple).

Cependant, au vu des surfaces spécifiques et des diamètres moyens des particules constituant le réseau fibrillaire (compris entre 10 et 40 nanomètres), on peut conclure qualitativement que le squelette solide des aérogels est nanostructuré.

3.2. Etude du réseau poreux

Il convient de rappeler que la caractérisation des textures poreuses est souvent complexe. En effet, aucune méthode ne donne une mesure directe et complète du volume poreux. Dans tous les cas, des modèles sont nécessaires pour aboutir aux DTP (distributions de taille des pores). Les aérogels d'acétate de cellulose étant des matériaux relativement nouveaux, deux méthodes d'analyses ont été employées afin de caractériser leur structure poreuse: l'adsorption d'azote et la porosimétrie au mercure.

3.2.1. Analyses de la porosité par adsorption d'azote

✓ Isothermes d'adsorption – désorption d'azote

A titre d'illustration, trois isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K obtenus sur les aérogels d'acétate de cellulose, sont représentées en figure III-11. Les analyses sont réalisées sur un appareillage Sorptomatic 1990 de Carlo Erba Instruments, et ont été réalisées par René Pirard (Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie, Université de Liège). Les isothermes ont été obtenues après un dégazage de 24 h à température ambiante sous 10^{-5} mbar. Les branches d'adsorption et de désorption sont composées chacune d'une quarantaine de points. Pour chaque point, une durée d'environ 10 minutes est nécessaire pour obtenir un équilibre d'adsorption à la surface du matériau.

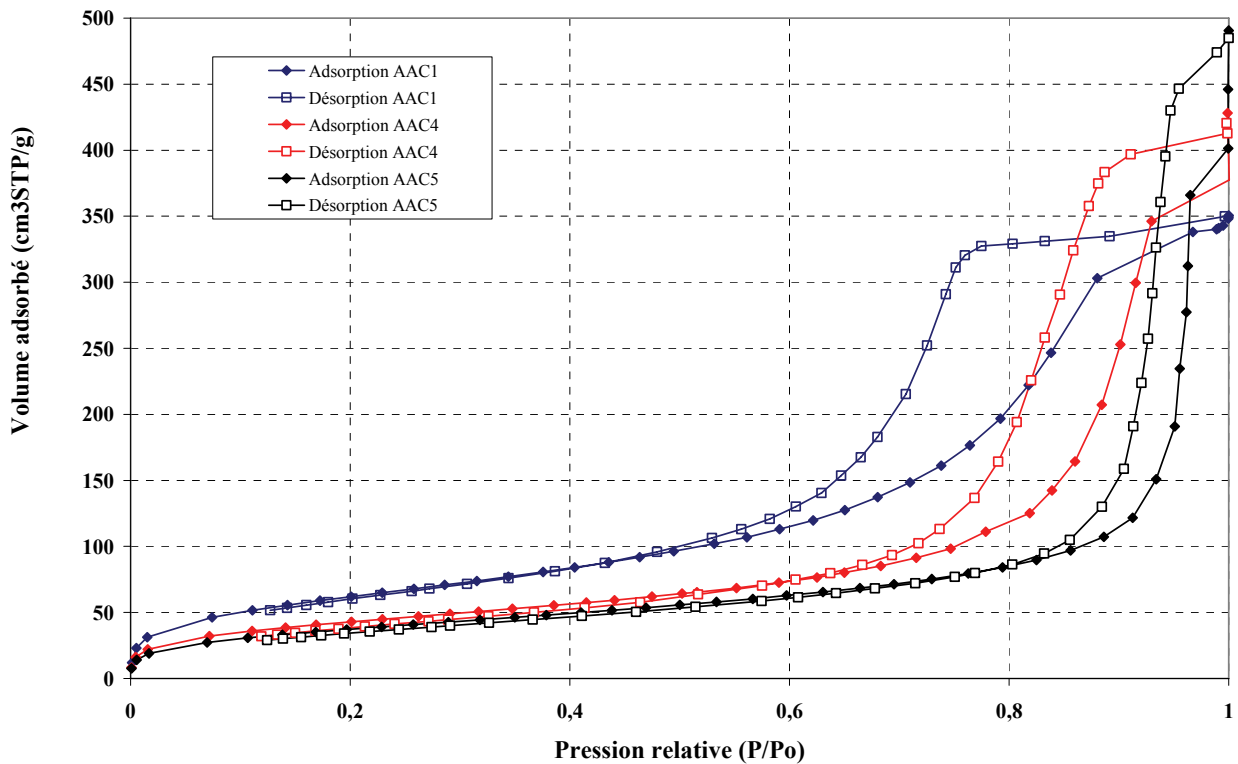


Figure III-11: Isothermes d'adsorption d'azote de la série d'aérogels A1

Les résultats enregistrés sur ces trois échantillons sont représentatifs des isothermes obtenues sur l'ensemble des aérogels d'acétate de cellulose (polymère totalement réticulé (AAC1) ou peu réticulé (AAC5)). Ceux-ci présentent des isothermes proches d'un type IV (classification IUPAC [8,20], cf. Annexe A2.2.1). Ces dernières se caractérisent par une boucle d'hystérésis qui débute pour $P/P_0 \geq 0,5$ et qui correspond à une condensation capillaire métastable (non-réversibilité du phénomène de condensation – évaporation) avec un retard notable de l'évaporation lors de la désorption de l'azote liquide dans les mésopores. On remarque également que les branches de la boucle d'hystérésis ne sont pas verticales, ce qui s'explique vraisemblablement par l'existence d'une distribution des tailles des mésopores (type H2 dans la classification IUPAC [8,20], cf. Annexe A2.2.1). La partie initiale de l'isotherme ($0 < P/P_0 < 0,5$)

est attribuée au remplissage des pores par l'azote gazeux sous la forme d'une monocouche puis d'une multicouche. Dans tous les cas, les isothermes obtenues laissent présager que les matériaux possèdent des mésopores.

✓ *Volumes poreux mesurés par la technique d'adsorption – désorption d'azote*

Une première corrélation apparaît également à la lecture de ces isothermes. En effet, la condensation capillaire dans les pores du polymère très réticulé (AAC1) débute beaucoup plus tôt que celle observée sur le polymère peu réticulé (AAC5). Or, l'équation de Kelvin (cf. Annexe A2.2.3 sur l'adsorption d'azote), permet de relier la taille d'un mésopore avec la pression relative d'azote pour la zone d'existence de l'hystérésis (remplissage des pores par multicouches avec condensation de l'azote). Ainsi, AAC1 doit être constitué de mésopores plus petits que AAC5. Ce dernier présente par ailleurs le volume poreux (volume total adsorbé à la saturation) le plus important détectable à l'azote, ce qui est cohérent avec une taille de pores plus grande.

Cependant, dans les trois cas présentés à la figure III-11, le comportement à la saturation est conforme à celui constaté par Scherer [198] pour des aérogels constitués de mésopores et dont la structure peut être assimilée à un ensemble de filaments réticulés. Ainsi, le volume poreux calculé à partir du point de saturation en adsorption est souvent erroné et inférieur au volume poreux total (V_{SP}) calculé à partir des mesures de pycnométrie. Afin de mettre en évidence cet effet sur les aérogels élaborés, on introduit la grandeur $\%V_{N_2}$ (Equation III-8) comme le rapport entre le volume poreux mesuré à la saturation par adsorption d'azote (noté V_{pN_2}) et le volume poreux total du matériaux (V_{SP} calculé selon l'équation I-3).

$$\%V_{N_2} = 100 \cdot \frac{V_{pN_2}}{V_{SP}} \quad \text{Equation III-8}$$

Les résultats concernant l'analyse du réseau poreux par adsorption d'azote sont résumés au tableau III-8.

	Référence	DP _n	Formulations			Volumes poreux		
			% AC ±5%	AC/I ±5%	[Catalyseur] (g/L) ± 5%	V _{SP} (cm ³ /g) ± 10%	V _{pN₂} (cm ³ /g) ± 5%	%V _{N₂} (%) ± 15%
<i>Série A1</i>	AAC1	190	10	1	8	0,60	0,54	91
	AAC4	190	10	5	8	0,75	0,66	88
	AAC5	190	10	9	8	1,81	0,76	42
<i>Série A2</i>	AAC6	190	5	1	5	0,69	0,73	105*
	AAC7	190	5	5	5	1,46	1,52	104*
	AAC8	190	5	11	5	3,63	0,84	23
<i>Série B1</i>	AAC9	115	10	1	8	0,62	0,64	103*
	AAC10	115	10	5	8	1,41	1,17	82
	AAC11	115	10	9	8	1,73	1,15	66
	AAC12	115	10	16	8	3,13	0,40	13
<i>Série B2</i>	AAC14	115	5	1	5	0,46	0,41	89
	AAC16	115	5	5	5	1,38	1,19	86
	AAC17	115	5	8	5	2,86	1,18	41
	AAC19	115	5	11	5	3,37	1,07	32

*: surestimation probablement liée à l'hétérogénéité des matériaux

Tableau III-8: Résultats des analyses du réseau poreux par adsorption d'azote.

Les $\%V_{N_2}$ représentent la fraction du volume poreux total qui est caractérisé par la méthode d'adsorption d'azote. Ces fractions sont inférieures à 80 % pour une partie des aérogels élaborés. Ceci signifie que cette méthode ne permet pas de caractériser la totalité des pores de ces matériaux. En effet, le volume poreux déterminé par adsorption d'azote n'est généralement exact que lorsque le matériau est purement

microporeux ou ne contient que des micropores et des petites mésopores. Il convient de rappeler que les pores de diamètre supérieurs à 30 nm sont caractérisés dans les zones de pressions relatives supérieures à 0,93 (cf. Annexe A2.2.3). Il est difficile expérimentalement de procéder à une caractérisation de ces pores car on est souvent limité par la précision de l'appareillage.

Sur le tableau III-8, il est possible de remarquer que pour tous les matériaux suffisamment réticulés (i.e. $AC/I \leq 5$), le $\%V_{N_2}$ est supérieur à 80 %. En revanche, lorsque la réticulation des chaînes d'acétate de cellulose n'est que partielle (i.e. $AC/I > 5$), V_{pN_2} devient très imprécis, et très en dessous du volume poreux réel de l'aérogel. Lorsque le $\%V_{N_2}$ est en dessous de 80 %, il est probable que les aérogels présentent une fraction non négligeable de pores de diamètre supérieur à 30 nanomètres. A titre d'illustration, la figure III-12 représente l'évolution du $\%V_{N_2}$ en fonction du ratio AC/I pour les séries d'aérogels B1 et B2.

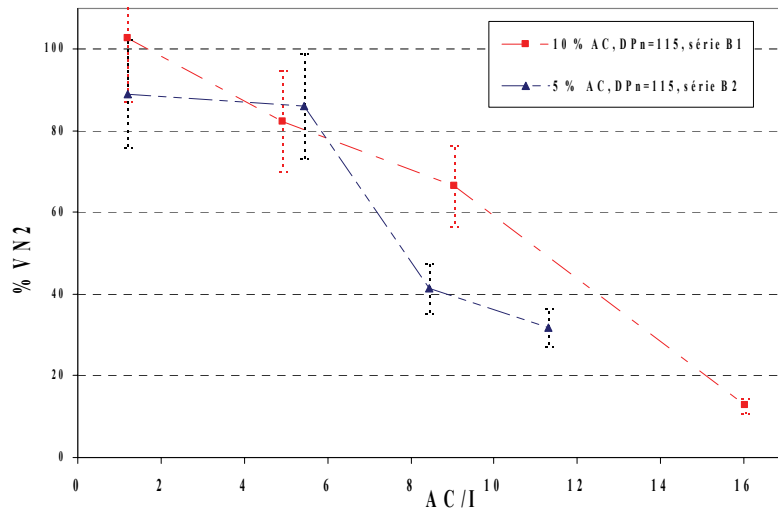


Figure III-12: Evolution de $\%V_{N_2}$ en fonction du degré de réticulation

Les DTP de la série A1 (Figure III-13) ont été calculées à partir du modèle BJH (cf. Annexe A2.2.3).

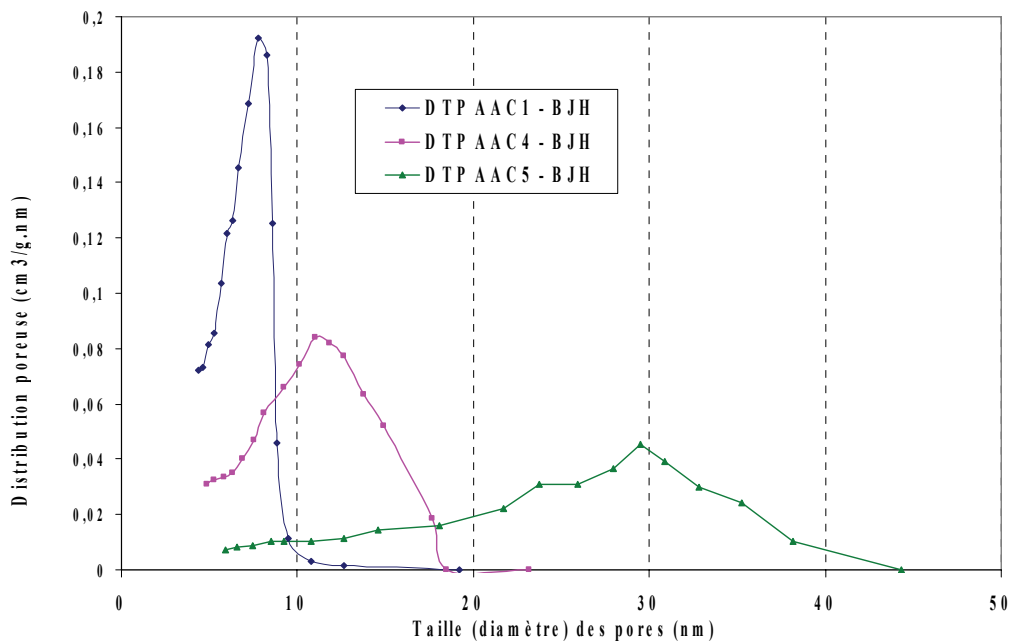


Figure III-13: DTP par la méthode BJH des aérogels de la série A1

Etant donné que la technique d'adsorption d'azote caractérise uniquement une fraction des pores pour les aérogels peu réticulés (tel que AAC5 sur la figure III-13), il est difficile d'établir des comparaisons sur la base de DTP calculées par le modèle BJH. La méthode de porosimétrie au mercure est employée en complément afin de caractériser une plus grande fraction du volume poreux.

3.2.2. Analyses de la porosité par porosimétrie au mercure

Cette méthode est couramment utilisée pour l'étude des matériaux poreux. Elle consiste à faire pénétrer du mercure sous l'action de la pression dans le réseau poreux d'un matériau, dans lequel on a fait préalablement un vide primaire. On mesure alors le volume de mercure qui a pénétré dans l'échantillon en fonction de la pression exercée (des précisions sur la porosimétrie au mercure sont données en Annexe A2.3). Le modèle d'analyse classique de ces courbes a été proposé par Washburn [15]. Il est basé sur l'hypothèse d'intrusion du mercure dans les pores du matériau. Or il est apparu que les matériaux hyperporeux de type aérogels ne subissent généralement pas d'intrusion mais un écrasement irréversible de leur réseau poreux sous l'action des fortes pressions isostatiques de mercure [17].

✓ *Modèle non-intrusif (équation de flambement)*

L'analyse par porosimétrie au mercure a été réalisée sur un appareillage Carlo-Erba Porosimeter 2000. Les mesures ont été réalisées par René Pirard (Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie, Université de Liège). Les échantillons sont dégazés sous 1 Pa pendant 4 heures au minimum avant l'introduction de mercure. Tous les échantillons analysés ont montré un comportement similaire lorsqu'on les soumet à une pression isostatique de mercure. On constate un écrasement irréversible des aérogels sans intrusion. La figure III-14 illustre ce comportement pour trois aérogels différents (série A1).

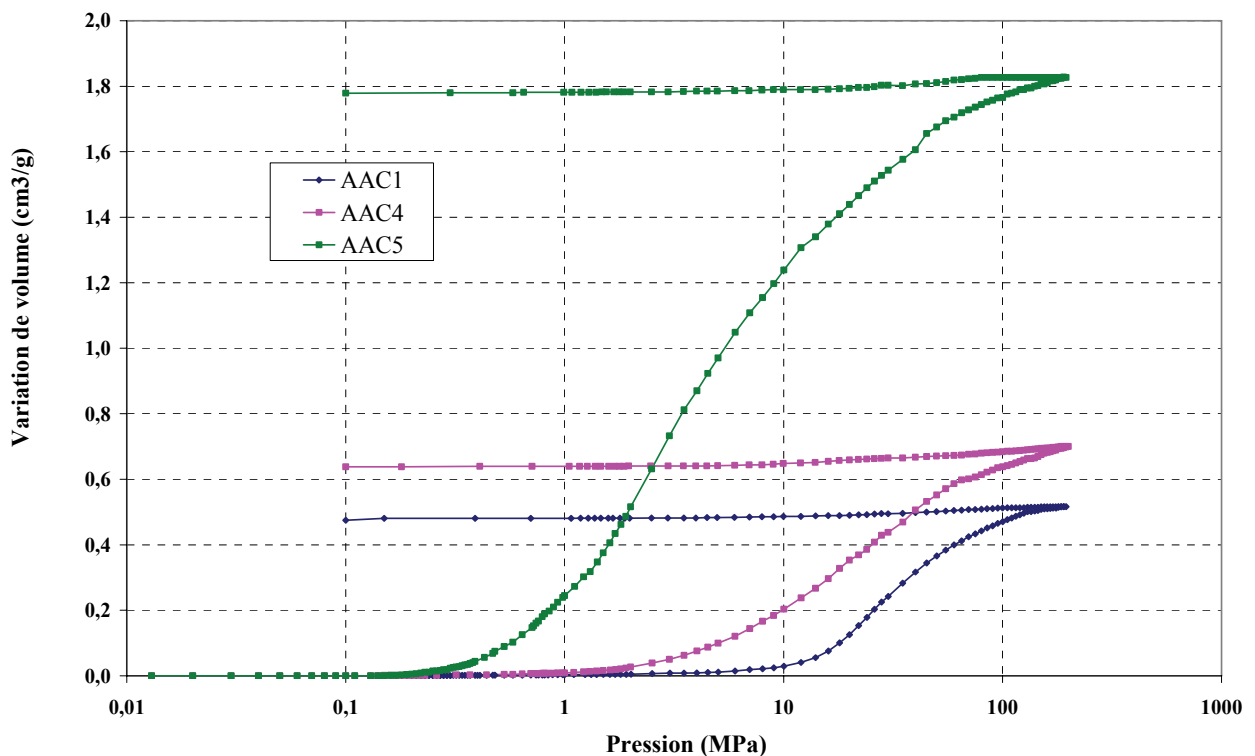


Figure III-14: Courbes de compression sous pression isostatique de mercure des aérogels organiques AAC1, AAC4 et AAC5.

Le volume de mercure occlus dans l'échantillon est estimé en comparant les masses de l'échantillon avant et après l'analyse. L'augmentation de masse ne peut être due qu'à du mercure piégé dans l'échantillon. Ici, le volume de mercure occlus dans l'épave des échantillons représente environ 1,6 % de la variation de

volume enregistrée. Cette quantité reste très faible et on peut considérer qu'il s'agit d'une intrusion irréversible de mercure dans les crevasses et fissures accidentelles des échantillons. Il n'est pas nécessaire d'en tenir compte pour l'analyse de la texture. La théorie de Washburn n'est donc pas applicable pour l'étude de telles courbes de porosimétrie. Cependant, ce type de comportement est connu, et un modèle d'analyse de l'écrasement non intrusif par le mercure a été développé [17,18]. Il permet d'obtenir des DTP, à l'aide d'une équation de flambement (cf. I.1.2.1, Equation I-6) qui lie la pression d'écrasement au diamètre des plus grands pores résiduels. Le modèle nécessite toutefois la connaissance d'une constante, k_f , indépendante de la pression et de la taille des pores mesurés. Il suppose implicitement que le réseau solide tridimensionnel est constitué de particules regroupées en agrégats en forme de filaments. L'écrasement doit être de type « effondrement », c'est-à-dire que les pores de tailles décroissantes sont successivement et complètement éliminés par l'écrasement à mesure que la pression de mercure augmente. La constante k_f est fixée à une valeur standard, égale à $28 \text{ nm.MPa}^{1/4}$ qui a déjà été déterminée expérimentalement pour des aérogels de polyuréthanes [19]. La détermination de cette valeur pour les aérogels d'acétate de cellulose a fait l'objet d'une étude spécifique présentée en Annexe A3.

On rappelle que le volume poreux obtenu par porosimétrie au mercure (V_{Hg}) est une mesure directe déterminée sans aucune théorie ni modèle d'effondrement des pores. En revanche, la taille minimale des pores caractérisés par cette technique est calculée par le modèle non-intrusif. Elle est de 7 nanomètres (L_{Hg} correspondant à une pression de 200 MPa obtenue à partir de l'équation I-6). De même, la taille des plus grands pores détectés est liée à la pression la plus basse mesurable par le porosimètre au mercure, qui est de 0,01 MPa (soit des pores de 85 nanomètres). Cependant, pour tous les matériaux élaborés, l'allure de la courbe de compression (i.e. la variation du volume spécifique en fonction de la pression) permet d'affirmer, par extrapolation en-dessous de 0,01 MPa, que la variation volumique est négligeable pour les pressions inférieures à 0,01 MPa. Par conséquent, il est possible d'infirmer la présence de pores connectés de diamètres supérieurs à 85 nanomètres.

V_{SP} (en cm^3/g) est le volume spécifique poreux total, calculé selon l'équation I-3 à partir de mesures par pycnométrie. Ce volume est obtenu expérimentalement tout comme V_{Hg} (en cm^3/g) qui est le volume poreux mesuré par porosimétrie mercure à 200 MPa. L'hétérogénéité des échantillons peut expliquer des écarts entre les deux valeurs, car des morceaux différents d'un même échantillon sont utilisés pour la pycnométrie et la porosimétrie. Cependant, en comparant V_{Hg} et V_{SP} il est possible d'obtenir des informations sur la structure poreuse:

- Si $V_{Hg} \sim V_{SP}$, on suppose que le volume poreux est correctement caractérisé par la porosimétrie. D'une part, cela signifie que le volume des pores inférieurs à 7 nanomètres (et donc des micropores) est relativement faible. D'autre part, cela indique également que les matériaux ne possèdent pas de macropores de diamètre supérieur à 85 nanomètres.
- Si $V_{Hg} < V_{SP}$, une partie du volume poreux n'est pas caractérisée. Il y a deux hypothèses possibles: ce sont soit les pores de diamètre inférieur à 7 nanomètres qui ne sont pas comptabilisés, soit l'hétérogénéité des échantillons explique cet écart.
- Si $V_{Hg} > V_{SP}$, l'écart est très probablement lié à l'hétérogénéité des matériaux.

Cependant, il convient de rappeler que la porosimétrie mercure non-intrusive distingue mal les macropores isolés (non connectés entre eux) s'ils sont complètement entourés de mésopores, comme il a été observé sur l'échantillon AAC19 (Figure III-9). En effet, ce type de macropores « s'effondrent » en même temps que les mésopores qui les constituent. Cependant leur volume total est bien comptabilisé dans le volume poreux par porosimétrie mercure (V_{Hg}), mais il est associé aux diamètres des mésopores. Ce qui signifie que l'existence de macropores au sein du réseau n'est pas à exclure, même si $V_{Hg} \sim V_{SP}$.

3.2.3. Comparaison adsorption d'azote et porosimétrie au mercure

Pour les trois matériaux analysés en figure III-15, les deux méthodes amènent à des distributions unimodales voisines, appartenant à la gamme des mésopores.

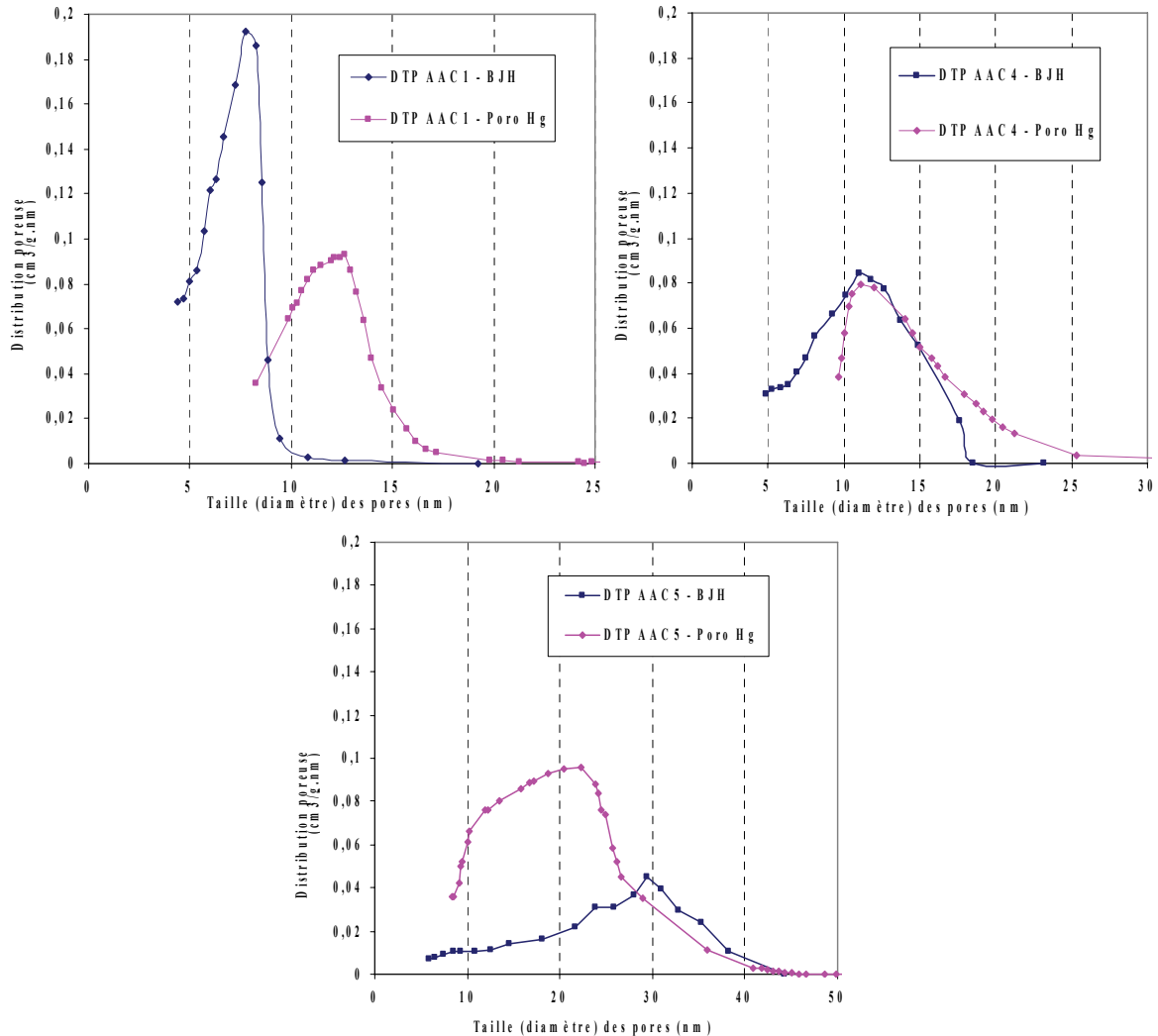


Figure III-15: Comparaison des DTP obtenues par traitement BJH d'isothermes d'adsorption d'azote et par porosimétrie mercure non intrusive ($k_f = 28 \text{ nm.MPa}^{1/4}$) sur la série A1

Il est inévitable que de légères différences apparaissent selon la méthode d'analyse, particulièrement dans le calcul très sensible de la distribution de taille de pores puisqu'il est le résultat d'une différentielle. Néanmoins, ici, la confrontation des deux techniques (N_2 et Hg) donne une bonne adéquation sur les résultats. Ceci permet de conforter mutuellement les différentes techniques d'analyse, et de donner un niveau de fiabilité satisfaisant à l'analyse des pores des trois échantillons.

Les volumes poreux de AAC1 et AAC4 sont convenablement caractérisés par les deux techniques ($\%V_{\text{N}_2}$ et $\%V_{\text{Hg}}$ de l'ordre de 90 %, Tableau III-9). Le modèle BJH est moins fiable pour le matériau AAC5 qui possède des pores à sa limite d'application (comme en témoigne le $\%V_{\text{N}_2}$ de 40 %). Les distributions obtenues sur ces trois matériaux sont relativement proches avec les deux méthodes, ce qui permet de conclure que la valeur standard utilisée pour la constante k_f est tout à fait acceptable.

Référence	AC/I ±5%	V_{SP} (cm ³ /g) ± 10%	Adsorption azote		Porosimétrie Mercure	
			V_{pN_2} (cm ³ /g) ± 5%	% V_{N_2} (%) ± 15%	V_{Hg} (cm ³ /g) ± 5%	% V_{Hg} (%) ± 15%
AAC1	1	0,60	0,54	91	0,52	86
AAC4	5	0,75	0,66	88	0,70	93
AAC5	9	1,81	0,76	42	1,83	101

Tableau III-9: Comparaison des volumes poreux obtenus à partir des deux techniques

V_{SP} (cm³/g): volume spécifique poreux total (calculé selon l'équation I-3 à partir de la pycnométrie).

V_{pN_2} (cm³/g): volume poreux calculé à la saturation de l'adsorption d'azote.

% V_{N_2} (%): fraction du volume poreux total caractérisé par l'adsorption d'azote.

V_{Hg} (cm³/g): volume poreux mesuré par porosimétrie mercure à 200 MPa.

% V_{Hg} (%): fraction du volume poreux total caractérisé par la porosimétrie mercure.

Ainsi, il est possible de remarquer sur le tableau III-9 que le volume poreux V_{SP} est proche du volume poreux V_{Hg} pour ces trois échantillons.

Pour AAC5, $V_{Hg} \sim V_{SP}$, cela signifie que le volume des pores plus petits que 7 nanomètres (en diamètre) est relativement faible, donc que l'aérogel ne présente pratiquement pas de micropores. De plus, les matériaux ne présentent pas de grands macropores car tout le volume poreux semble caractérisé par la porosimétrie mercure.

Pour AAC1 et AAC4, $V_{Hg} < V_{SP}$, il est probable que cela soit attribué à l'existence de pores inférieurs à 7 nanomètres. En effet, pour ces matériaux très réticulés, les pores sont à priori plus petits que ceux d'un matériau peu réticulé (tel que AAC5). Par conséquent, l'existence de pores inférieurs à 7 nanomètres apparaît plus probable que l'existence de grands macropores (déjà absents pour AAC5). Cependant, dans ce dernier cas, l'hétérogénéité des échantillons peut également expliquer ce léger écart, car des morceaux différents d'un même échantillon ont été utilisés pour la pycnométrie et la porosimétrie.

La porosimétrie au mercure permet donc de caractériser efficacement le réseau poreux des aérogels élaborés. Les % V_{Hg} sont tous satisfaisants, même lorsque les matériaux sont peu réticulés et possèdent des pores de diamètres supérieurs à 30 nanomètres (% V_{Hg} = 100 % contre % V_{N_2} = 42 % pour AAC5). Ces résultats encouragent à privilégier cette technique d'analyse car les DTP sont représentatives d'une plus grande fraction du volume poreux total.

Dans la suite de cette étude, les données brutes de porosimétrie seront donc traitées pour tous les échantillons par le modèle non intrusif avec la valeur standard de 28 nm.MPa^{1/4}. Il est nécessaire de souligner que les valeurs absolues des DTP peuvent être légèrement erronées suivant les échantillons, car on utilise une valeur moyenne. Les études menées dans ce cadre présentent donc en premier lieu un intérêt en terme de comparaison.

3.2.4. Influence des formulations sur la texture poreuse

✓ *Tableau récapitulatif des résultats*

L'ensemble des résultats concernant la caractérisation des aérogels par porosimétrie mercure (non intrusive) est résumé dans le tableau III-10.

	Référence	Formulations				Volumes poreux					
		DPn	%AC ±5%	AC/I ±5%	^[DBTDL] (g/L) ± 5%	ρ_b (g/cm ³) ± 10%	V_{SP} (cm ³ /g) ± 10%	ϵ (%) ±5%	V_{Hg} (cm ³ /g) ± 5%	% V_{Hg} (%) ± 15%	L_{Hg} (nm) ± 25%
Série A1	AAC1	190	10	1	8	0,762	0,60	46	0,52	86	13
	AAC4	190	10	5	8	0,682	0,75	51	0,70	93	12
	AAC5	190	10	9	8	0,397	1,81	72	1,83	101*	22
Série A2	AAC6	190	5	1	5	0,710	0,69	49	0,60	86	12
	AAC7	190	5	5	5	0,460	1,46	67	1,49	102*	17
	AAC8	190	5	11	5	0,230	3,63	84	3,23	89	28
Série B1	AAC9	115	10	1	8	0,750	0,62	46	0,50	81	12
	AAC10	115	10	5	8	0,470	1,41	66	1,48	105*	17
	AAC11	115	10	9	8	0,410	1,73	71	1,56	90	18
	AAC12	115	10	16	8	0,260	3,13	81	2,88	92	25
Série B2 _a	AAC13	115	5	1	1	0,630	0,87	55	0,79	90	13
	AAC14	115	5	1	5	0,850	0,46	39	0,39	85	12
	AAC15	115	5	1	10	0,600	0,95	57	0,80	84	13
Série B2 _b	AAC16	115	5	5	5	0,477	1,38	66	1,31	95	17
	AAC17	115	5	8	5	0,280	2,86	80	2,47	86	21
Série B2 _c	AAC18	115	5	11	1	0,190	4,55	86	3,47	76	29
	AAC19	115	5	11	5	0,245	3,37	83	3,39	101*	26
	AAC20	115	5	11	10	0,260	3,13	81	2,86	91	28

*: surestimation probablement liée à l'hétérogénéité des matériaux

Tableau III-10: Résultats des analyses du réseau poreux par porosimétrie au mercure

V_{SP} (cm³/g): volume spécifique poreux total (calculé selon l'équation I-3 à l'aide de la pycnométrie).

ϵ (%): porosité de l'aérogel (calculée selon l'équation I-4).

V_{Hg} (cm³/g): volume poreux mesuré par porosimétrie mercure à 200 MPa.

% V_{Hg} (%): fraction du volume poreux total caractérisé par la porosimétrie mercure.

L_{Hg} (nm): dimension moyenne des pores, calculée à partir du modèle non intrusif (diamètre des pores correspondant à 50 % du volume poreux cumulé de l'échantillon).

La porosimétrie au mercure est bien adaptée à l'étude des aérogels d'acétate de cellulose. En effet, % V_{Hg} est compris entre 80 et 100 % pour l'ensemble des matériaux. Comme il a été discuté précédemment, la partie non caractérisée par cette technique correspond aux pores de diamètres inférieurs à 7 nanomètres ou s'explique par l'hétérogénéité des matériaux. Il y a donc relativement peu de pores de diamètres inférieurs à 7 nanomètres, ce qui explique que les surfaces spécifiques (S_{BET}) obtenues sont relativement faibles (Tableau III-7).

Tous les matériaux caractérisés par porosimétrie mercure subissent une densification irréversible du réseau poreux lors de la compression. On peut donc appliquer l'équation de flambement pour l'étude des DTP. Tous les matériaux présentés dans le tableau III-10 sont principalement mésoporeux. Les tailles moyennes des pores, évaluées à l'aide du modèle non-intrusif, sont comprises entre 10 et 30 nanomètres. Elles varient selon les formulations. Dans la suite de cette étude, des corrélations entre les formulations chimiques employées pour la synthèse sol-gel et les propriétés des volumes poreux des matériaux résultants sont étudiées.

✓ *Influence du taux de réticulation*

Comme il a été mis en évidence précédemment, l'augmentation du taux de réticulation de l'acétate de cellulose entraîne des modifications notables sur les gels et sur les densités des matériaux secs résultants (cf. II.4.2.4). En diminuant le rapport massique AC/I, les gels sont plus réticulés et plus denses. Il a été constaté que le retrait volumique lors de la synérèse augmente avec la quantité en PMDI introduite. Le séchage supercritique conduit à des retraits similaires entre les formulations. Ainsi, lorsque AC/I diminue, il y a une augmentation significative de la densité apparente des aérogels résultants. Etant donné que la densité du squelette solide est considérée comme constante, ceci s'accompagne également d'une baisse notable de la porosité (cf. Equation I-4).

On s'intéresse ici à l'évolution des tailles des pores en fonction du degré de réticulation que l'on quantifie ici aussi par le rapport massique AC/I. La figure III-16 représente les DTP des aérogels de la série A1. Ces trois matériaux ne diffèrent que par le degré de réticulation de l'acétate de cellulose. Il est possible de remarquer que l'augmentation de la densité des matériaux est accompagnée par une nette contraction des pores. Ainsi, en augmentant le taux de réticulation, on diminue significativement le volume poreux des matériaux, la porosité, et la taille moyenne des pores des aérogels.

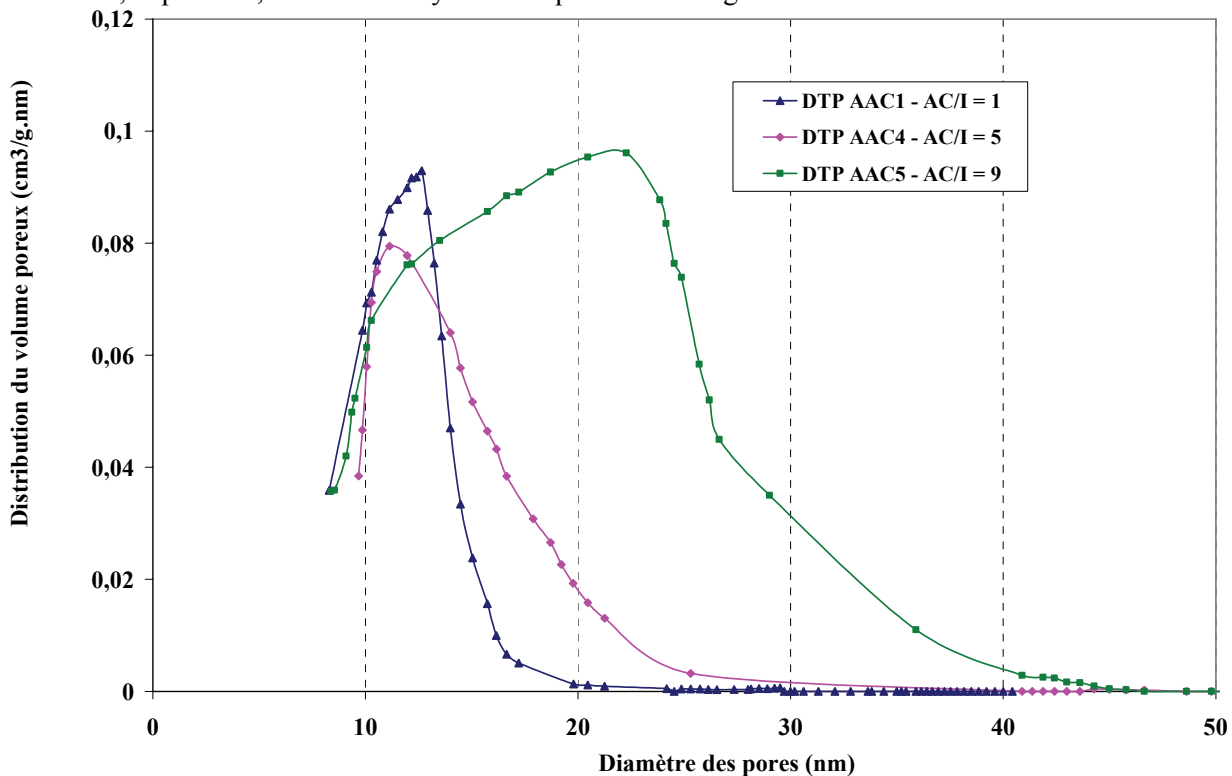


Figure III-16: DTP pour les aérogels de la série A1 (%AC = 10, $DP_n = 190$)

Les DTP des aérogels des séries A2, B1 et B2 sont représentées respectivement sur les figures III-17, III-18 et III-19. Les matériaux d'une même série ne diffèrent que par le degré de réticulation de l'acétate de cellulose. En comparant les différentes distributions obtenues pour une même série, il est possible de remarquer que la corrélation qui est apparue sur la série A1 semble clairement confirmée pour les séries A2, B1 et B2. Ainsi, la taille moyenne des pores diminue progressivement lorsque le taux de réticulation du polymère augmente (Tableau III-10), ce qui se traduit par une translation des DTP vers les petits mésopores lorsque AC/I diminue.

Pour les systèmes peu réticulés ($AC/I > 5$), le gel n'a pas subi de synérèse mais un retrait volumique au séchage comparable aux autres formulations. La densité du gel et le nombre de ponts entre les chaînes d'acétate de cellulose étant moins importants, on obtient au final des pores beaucoup plus larges, et ce quelles que soient les autres caractéristiques de la formulation.

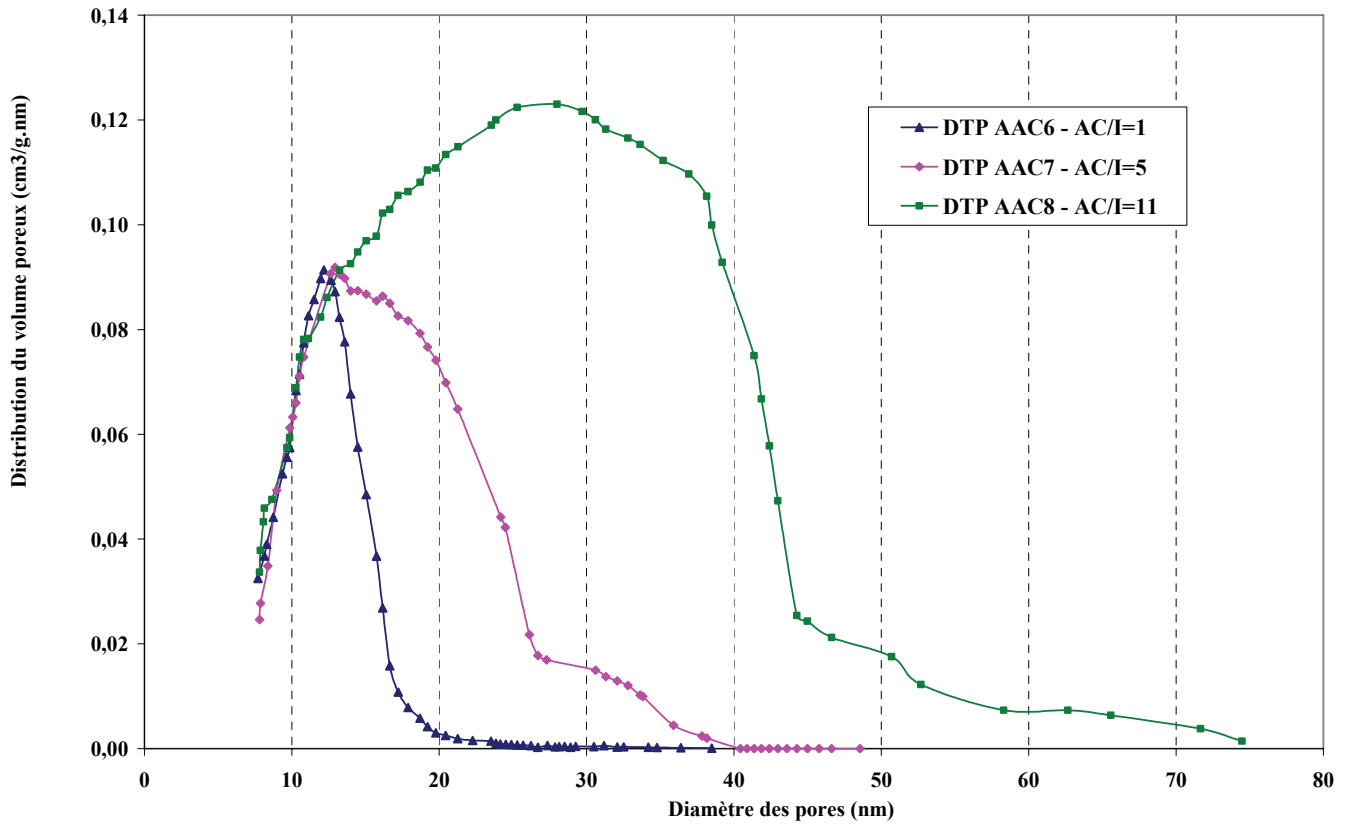


Figure III-17: DTP pour les aérogels de la série A2 (%AC = 5, $DP_n = 190$)

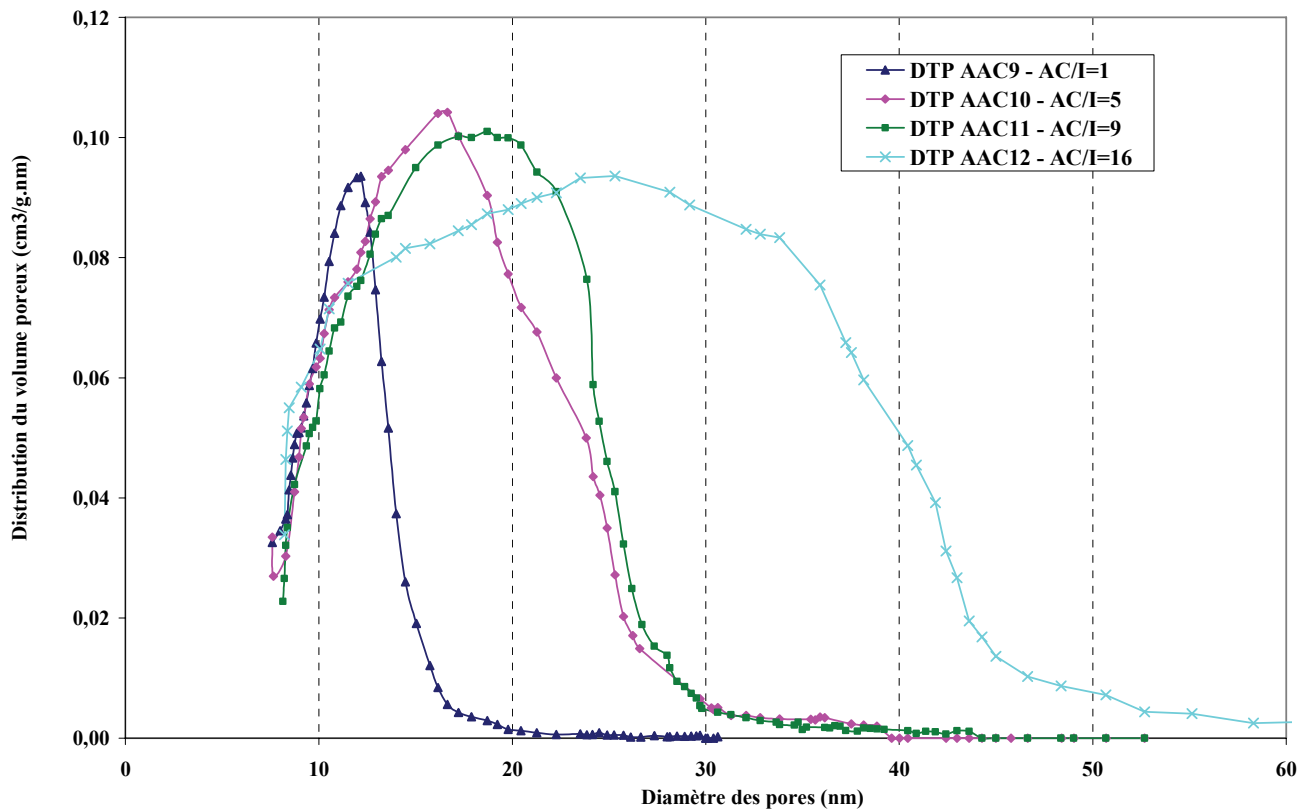
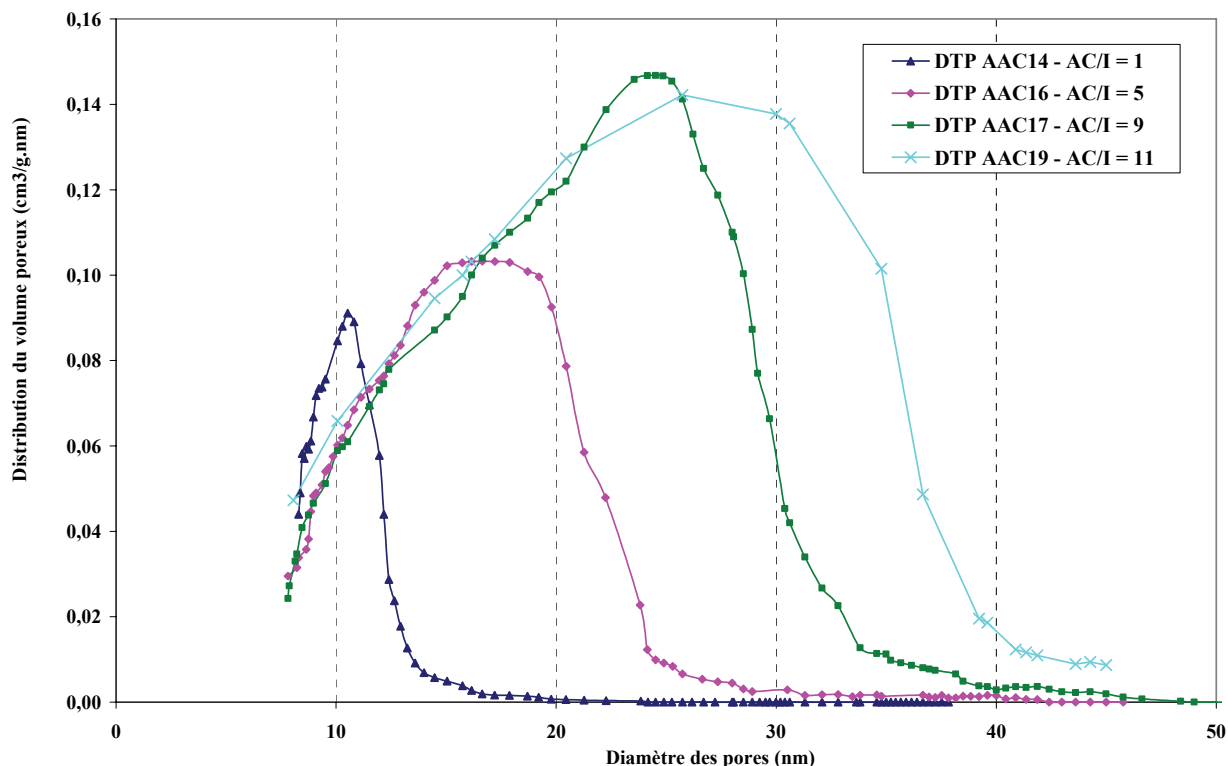


Figure III-18: DTP pour les aérogels de la série B1 (%AC = 10, $DP_n = 115$)

Figure III-19: DTP pour les aérogels de la série B2 (%AC = 5, DP_n = 115)

Il est possible de remarquer que tous les aérogels issus de formulations avec un large excès de PMDI par rapport à la réaction uréthane ($AC/I = 1$) présentent des DTP unimodales très proches (comme illustré sur la figure III-20) avec un diamètre moyen de pore presque identique ($L_{Hg} = 13 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$). Dans l'hypothèse de la création d'un réseau secondaire de réticulation (par pontage allophanate), il semble probable que l'obtention d'une distance « limite » entre les fibrilles d'acétate de cellulose conduise à une taille de mésopores « limite » commune à tous les échantillons très réticulés.

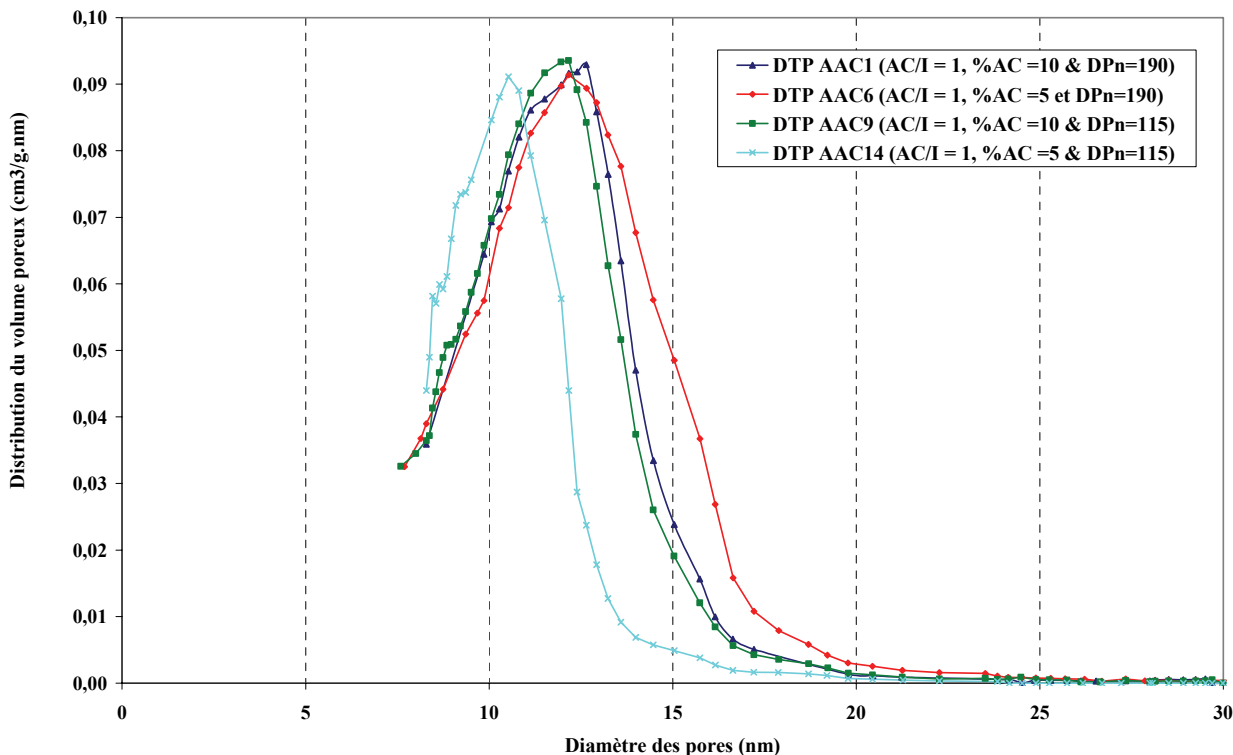


Figure III-20: Comparaison des DTP des aérogels très réticulés (i.e. AC/I = 1)

✓ *Influence de la concentration du sol en acétate de cellulose*

La quantité de polymère introduite est quantifiée par le %AC. Diminuer ce paramètre de 10 à 5 % signifie qu'on introduit deux fois moins d'acétate de cellulose dans le sol. Par conséquent, pour un même rapport AC/I, on a également deux fois moins de réticulant. La charge initiale du sol (quantifiée par ρ_{th}) est donc abaissée significativement. Il est possible de dégager quelques premières tendances générales en comparant les aérogels à 5 %AC avec ceux à 10 %AC.

Ainsi, on constate que pour les aérogels fortement réticulés (i.e. $AC/I = 1$), les volumes poreux V_{Hg} et les tailles des pores sont proches, entre les formulations à 5 %AC et leurs homologues à 10 %AC. A titre d'exemple, AAC1 et AAC6 ont des textures poreuses semblables (ρ_b , V_{Hg} et L_{Hg} au tableau III-10). Les gels réticulés à 5 %AC ont un retrait volumique par synérèse deux fois plus important que ceux à 10 %AC et un retrait de séchage équivalent. Il est probable que pour ces polymères très réticulés, les distances entre les chaînes d'acétate de cellulose sont semblables, ce qui se traduit par des pores de dimensions équivalentes (comme illustré sur la figure II-20). En théorie, on peut supposer qu'à volume initial de sol et DP_n identiques, le volume final des aérogels à 10 %AC ($AC/I = 1$) est le double de ceux à 5 %AC ($AC/I = 1$), mais leurs propriétés poreuses sont voisines.

Il est possible de remarquer que la concentration en précurseur a un impact plus marqué sur les propriétés poreuses lorsque les matériaux sont peu réticulés. Pour ces formulations, les gels ne subissent aucun retrait par synérèse et un retrait identique au séchage. On observe donc plus directement l'influence du paramètre de synthèse %AC sur l'agrégation (i.e. synthèse sol-gel). On obtient alors des matériaux moins denses lorsqu'on diminue la charge en cellulose. Sur la figure III-21, on compare deux aérogels peu réticulés ($AC/I \sim 9$) qui se distinguent uniquement par la concentration en acétate de cellulose. Une translation des DTP vers les grands mésopores est observée lorsqu'on diminue le %AC (donc une élévation du diamètre moyen des pores). En abaissant le %AC pour les systèmes peu réticulés, on aboutit aux matériaux les moins denses élaborés dans le cadre de ce travail, tout en conservant la mésoporosité.

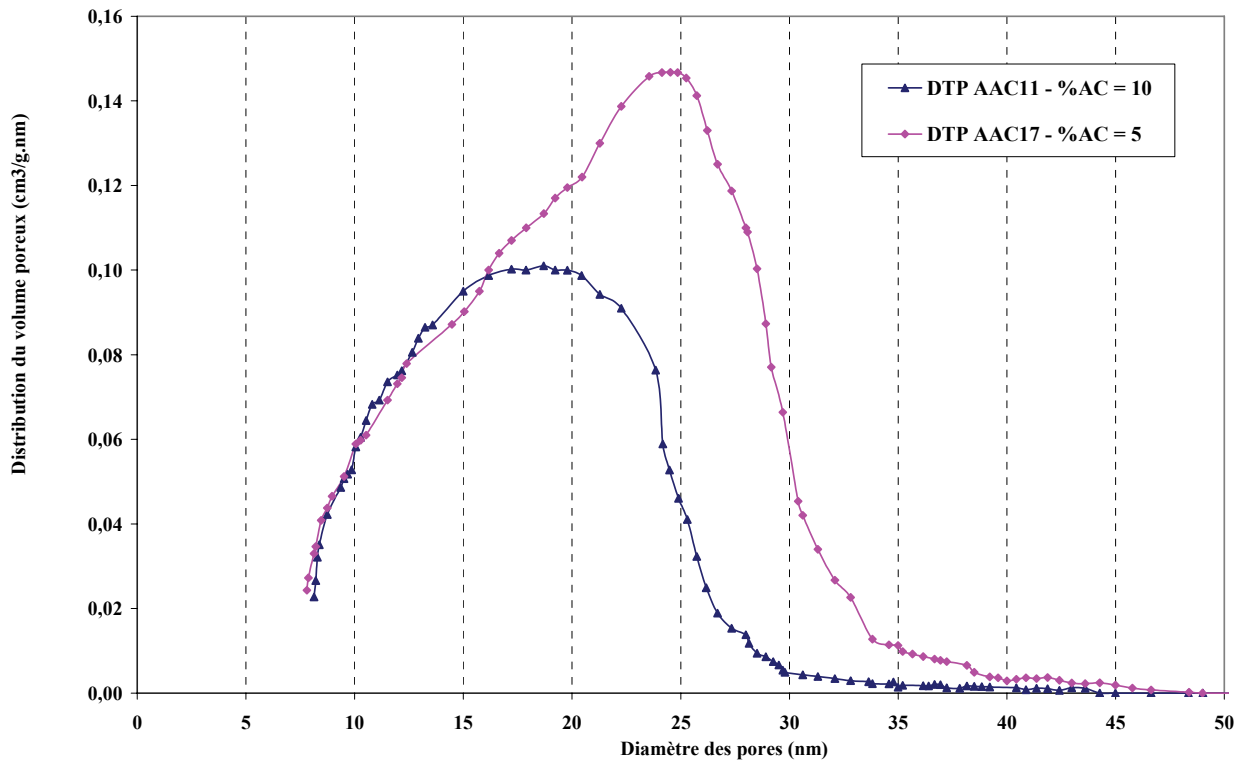


Figure III-21: Influence du %AC sur les DTP de polymères peu réticulés ($DP_n = 115$, $AC/I = 9$)

✓ *Influence de la concentration en catalyseur*

La figure III-22 représente les DTP comparées pour deux aérogels très réticulés ($AC/I = 1$) préparés avec des formulations où seule la concentration massique en DBTDL du sol varie. Les matériaux présentent des distributions unimodales assez étroites. La formulation AAC13 avec une faible quantité de catalyseur (i.e. $[DBTDL] = 1$) amène à une texture poreuse pratiquement identique à celle de AAC15 obtenue avec une forte concentration en catalyseur (i.e. $[DBTDL] = 10$). Les deux matériaux sont mésoporeux avec des tailles moyennes de pores identiques (L_{Hg} égale à 13 nanomètres). Ainsi, en première approximation on ne constate pas d'influence notable de la quantité en catalyseur sur la texture poreuse sur ces formulations très réticulées.

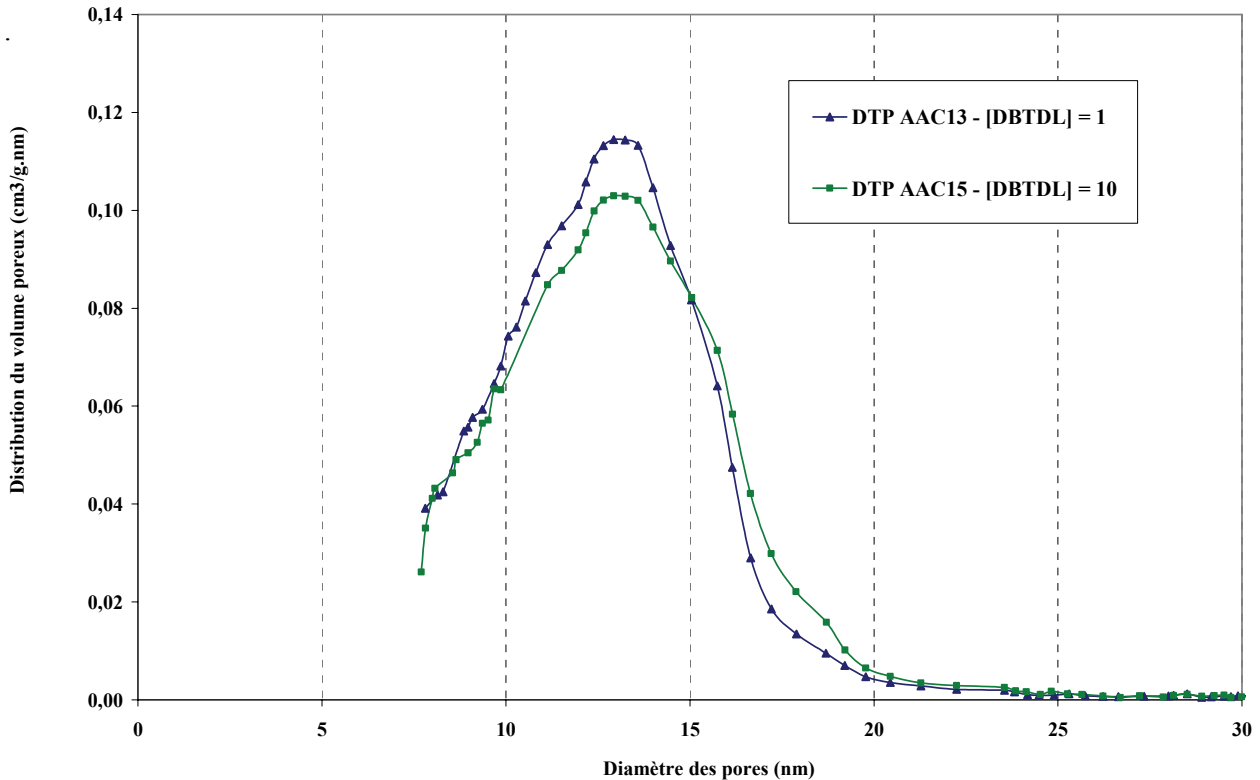


Figure III-22: DTP pour les aérogels de la série B2a (%AC = 5, $DP_n = 115$, $AC/I = 1$)

La figure III-23 représente les DTP de trois aérogels très peu réticulés préparés avec différentes concentrations massiques en catalyseur [DBTDL].

Sur ces systèmes peu réticulés, on constate de légères différences en terme de densités apparentes et de volumes poreux. Il est possible de remarquer au tableau III-10 que la densité des matériaux augmente avec la concentration en catalyseur. On retrouve également un léger décalage des DTP vers les macropores lorsqu'on utilise moins de catalyseur pour la synthèse. Cependant, les tailles moyennes des pores sont relativement proches (elles sont comprises entre 26 et 29 nanomètres), si bien qu'il est difficile de conclure ici quant à une influence nette de la concentration en catalyseur sur la texture poreuse.

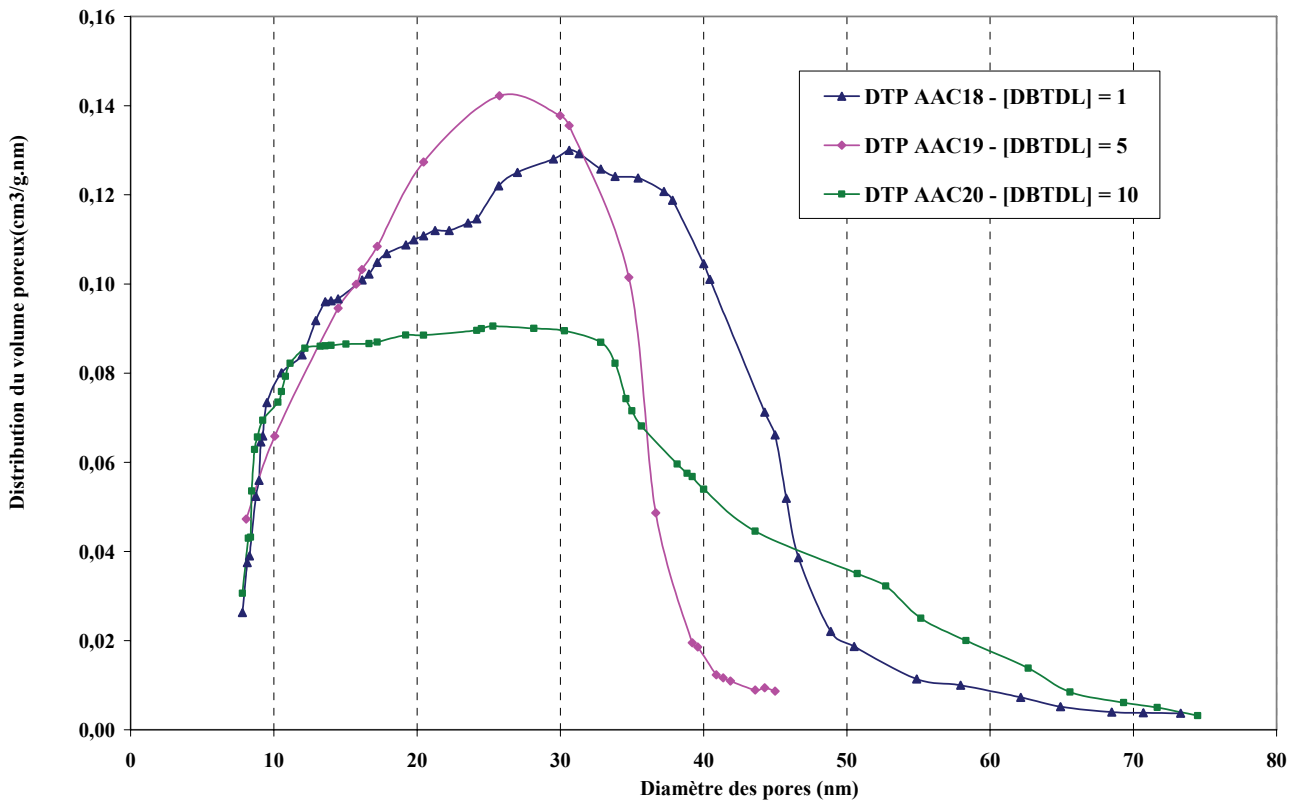


Figure III-23: DTP pour les aérogels de la série B2c (%AC = 5, $DP_n = 115$, AC/I = 11)

✓ Hétérogénéité de la texture poreuse

Comme cela a été abordé au chapitre II, la plupart des échantillons possèdent une surface lisse et brillante, contrastant avec un cœur mat, probablement plus poreux. La valeur de la densité apparente prend en compte cette hétérogénéité. Cependant, il est légitime de supposer que ces différences visuelles se traduisent par des modifications locales en terme de texture (volumes poreux et tailles des pores).

En conséquence, une série d'échantillons a fait l'objet de deux types de mesures à l'Université de Liège:

- Une première mesure sur l'échantillon brut prélevé généralement en *surface du cylindre* (les résultats sur ces prélèvements sont notés avec le suffixe a).
- Une deuxième mesure (résultats notés avec le suffixe b) sur un prélèvement à *cœur*, c'est-à-dire sur un échantillon dont la pellicule étanche de surface a été éliminée.

Les résultats des deux mesures sont résumés dans le tableau III-11. Ils montrent des différences en terme de volume poreux. On constate que l'échantillon brut possède systématiquement un volume poreux légèrement plus faible que l'échantillon pris à cœur ($V_{Hg\ a} < V_{Hg\ b}$). On a donc la surface de l'échantillon qui est légèrement plus dense que l'intérieur. En revanche, les tailles moyennes des pores sont proches entre les deux échantillons ($L_{Hg\ a} \approx L_{Hg\ b}$).

La plupart des échantillons élaborés dans le cadre de ce travail a une texture poreuse légèrement hétérogène, mais les variations de volumes poreux mesurés par porosimétrie au mercure, entre le cœur de l'échantillon et sa surface n'excèdent pas 20 %. De plus, la taille moyenne des pores au sein de l'échantillon reste assez homogène sur tout le volume.

	Référence	$V_{Hg\ a}$ (cm ³ /g) ± 5%	$V_{Hg\ b}$ (cm ³ /g) ± 5%	$L_{Hg\ a}$ (nm) ± 25%	$L_{Hg\ b}$ (nm) ± 25%
<i>Série A2</i>	AAC6	0,60	0,78	12	13
	AAC7	1,49	1,56	17	17
	AAC8	3,23	3,91	28	25
<i>Série B1</i>	AAC9	0,50	0,55	12	12
	AAC10	1,48	1,84	17	18
	AAC11	1,56	1,73	18	18
	AAC12	2,88	2,92	25	24
<i>Série B2_a</i>	AAC13	0,79	0,80	13	13
	AAC15	0,80	0,98	13	14
<i>Série B2_c</i>	AAC18	3,47	4,33	29	25
	AAC20	2,86	3,49	28	24

Tableau III-11: Résultats de porosimétrie mercure non intrusive sur différentes zones des aérogels: suffixe a pour les prélèvements en surface et suffixe b pour les prélèvements à cœur.

En ce qui concerne le protocole chimique de la synthèse sol-gel mis en place dans le cadre de ce travail, il y a deux hypothèses principales, qui peuvent expliquer la légère hétérogénéité de la texture poreuse des aérogels obtenus dans ce travail:

- *Homogénéisation insuffisante du sol*: le protocole utilisé afin de dissoudre l'acétate de cellulose dans l'acétone n'est probablement pas optimisé pour les concentrations massiques utilisées. Ainsi, si la solvation des chaînes n'est pas suffisante, il est probable que certaines chaînes se regroupent en formant des agrégats [81] qui peuvent entraîner une hétérogénéité lors de la réticulation. Afin d'éviter ces phénomènes, un temps de dissolution plus long, associé à une agitation mécanique plus forte devraient permettre d'améliorer l'homogénéisation de la solution de polymère (éventuellement associés à un léger chauffage du sol en dessous de la température d'ébullition de l'acétone (56 °C)).
- *Evaporation d'acétone lors de la synérèse*: Après la transition sol-gel, tous les gels vieillissent pendant une période de 7 jours dans des pots fermés. Les gels ne sont pas recouverts d'acétone lors de cette étape afin de pouvoir quantifier avec précision le volume d'acétone expulsé par synérèse. Or il est probable qu'une partie de l'acétone liquide des gels s'évapore au sein des pots (dont le volume n'est pas négligeable par rapport à celui des gels) afin d'atteindre la pression de vapeur saturante (équilibre thermodynamique). La quantité d'acétone évaporée entraînerait donc un début de séchage localisé à la périphérie des gels, ce qui pourrait expliquer l'aspect brillant et lisse observé sur la surface de certains aérogels.

3.3. Conclusions structurales

La texture des aérogels élaborés dans ce travail a d'abord été observée par microscopie électronique à balayage. Les clichés ont permis de mettre en évidence la nanostructure des matériaux mais également la forme fibrillaire du réseau solide. En revanche, il est apparu difficile d'établir des comparaisons entre les aérogels uniquement à l'aide de cette technique expérimentale.

L'adsorption d'azote a permis d'initier la quantification de la nanostructuration du squelette solide des matériaux (surfaces spécifiques relativement faibles, comprises entre 150 et 350 m²/g). Des analyses complémentaires sont cependant nécessaires afin d'établir des corrélations entre la structure du réseau solide et les paramètres chimiques de la synthèse. Toutefois, la caractérisation du réseau poreux des aérogels par cette technique expérimentale a conduit à différencier les aérogels en deux groupes:

- Les aérogels suffisamment réticulés (i.e. $AC/I \leq 5$), pour lesquels le volume poreux est caractérisé convenablement par l'azote (%V_{N₂} supérieurs à 80 %). Il est probable que ces matériaux soient essentiellement mésoporeux.
- Les aérogels peu réticulés (i.e. $AC/I > 5$), pour lesquels le volume poreux n'est caractérisé que partiellement par l'azote (%V_{N₂} inférieurs à 50 %). Par conséquent, la présence d'une proportion non négligeable de macropores et de grands mésopores au sein des réseaux poreux de ces formulations n'est pas à exclure à ce stade.

Par conséquent, la porosimétrie mercure qui permet de caractériser une plus grande fraction du volume poreux des matériaux (entre 80 et 100 %) a été employée afin d'établir des comparaisons entre les différentes formulations. Les aérogels d'acétate de cellulose subissent tous un écrasement irréversible sans intrusion du mercure lors de la compression. Le modèle non-intrusif d'interprétation des données brutes de porosimétrie a permis d'établir des distributions de taille de pores pour chacun des aérogels et de les comparer. Les principales corrélations déduites sont résumées ci-dessous:

- Le taux de réticulation (AC/I) a un impact important sur les DTP et les tailles moyennes des pores. Pour toutes les séries élaborées, il est apparu que lorsque le taux de réticulation augmente la taille des pores diminue et la distribution poreuse s'affine vers les petits mésopores. D'autre part, les proportions sur-stœchiométriques ($AC/I = 1$) conduisent à la plus petite valeur de diamètre des pores, qui s'est avérée quasiment indépendante de la concentration en acétate de cellulose (%AC) ou du degré de polymérisation du précurseur (DP_n).
- La concentration en acétate de cellulose a un impact notable sur les matériaux très peu réticulés (i.e. $AC/I \geq 9$) qui ne subissent pas de retrait par synérèse lors de la gélification et ont un retrait identique au séchage. Par conséquent, en abaissant le %AC, la densité diminue et la taille des pores augmente significativement. Pour les matériaux très réticulés ($AC/I = 1$), les propriétés poreuses des matériaux apparaissent presque indépendantes du %AC.
- La concentration en catalyseur utilisé s'est avérée avoir peu d'impact sur la distribution poreuse des aérogels, à la fois pour les systèmes très réticulés et ceux peu réticulés.
- Enfin, la porosimétrie mercure conclue à la mésoporosité de toutes les formulations élaborées (en suggérant l'existence d'une faible proportion de micropores, ce qui est confirmé par les faibles valeurs de surfaces spécifiques obtenues). Cependant, des macropores isolés ont été observés par microscopie électronique à balayage sur un aérogel peu réticulé. Comme la porosimétrie mercure ne permet pas de distinguer ce type de pores lorsqu'ils sont entourés de pores plus petits, il est probable, surtout pour les formulations peu réticulées (i.e. $AC/I > 5$), que des macropores soient tout de même présents au sein du réseau.

III-4. Propriétés thermiques et hydriques

Comme nous l'avons souligné dans la partie dédiée à l'état de l'art, les aérogels sont des matériaux aux propriétés thermiques remarquables et qui sont notamment envisagés pour l'isolation thermique (entre autres dans le domaine du bâtiment). Les matériaux élaborés dans le cadre de ce travail sont nouveaux. L'objectif de cette partie est donc d'obtenir une première évaluation de leurs propriétés thermiques. La conductivité thermique a été étudiée pour la formulation AAC19 qui conduit à une des densités les plus faibles élaborées ($\rho_b = 0,245 \text{ g/cm}^3$) associée à un large volume mésoporeux ($V_{Hg} = 3,4 \text{ cm}^3/\text{g}$). L'étude a été menée sur un aérogel monolithique et sur un lit granulaire. Les conductivités thermiques ont été mesurées à température ambiante (20°C) et dans les conditions d'humidité relative du laboratoire.

4.1. Conductivité thermique d'un aérogel monolithique

La conductivité thermique équivalente de l'aérogel (notée λ^*) dépend essentiellement de paramètres structuraux tels que la densité apparente et la taille des pores. Elle peut être mesurée directement à l'aide de diverses techniques classiques utilisant des sondes thermiques, telle que la méthode du fil chaud (décrite à l'Annexe A.4.1). Cependant, des dimensions importantes de matériaux sont nécessaires pour ces techniques notamment afin d'éviter les pertes thermiques lors des mesures (effets de bords). Les matériaux monolithiques élaborés dans le cadre de ce travail ont des dimensions trop petites, pour de telles mesures directes. Par conséquent, une autre méthode a été employée pour déterminer λ^* . La diffusivité thermique du matériau (notée a) a été mesurée à l'aide de la méthode flash [199] sur un aérogel se présentant sous la forme d'un monolithe cylindrique de 40 mm de diamètre et de 7,5 mm d'épaisseur (la planéité ayant été affinée par usinage). La mesure a été réalisée à l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux (EMAC) par Bruno Ladevie. La relation existant entre la conductivité thermique de l'aérogel et sa diffusivité thermique est rappelée à l'équation III-9.

$$\lambda^* = a \cdot (\rho_b \cdot C_p) \quad \text{Equation III-9}$$

λ^* : conductivité thermique équivalente de l'aérogel ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

a : diffusivité thermique de l'aérogel ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ_b : densité apparente de l'aérogel ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_p : chaleur spécifique massique à pression constante de l'aérogel ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Les chaleurs spécifiques à pression constante ont été mesurées par la technique d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) également à l'EMAC. Leur évolution avec la température est présentée sur la figure III-24. Les valeurs de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique équivalente (obtenue à partir de l'équation III-9) pour AAC19 sont résumées dans le tableau III-12.

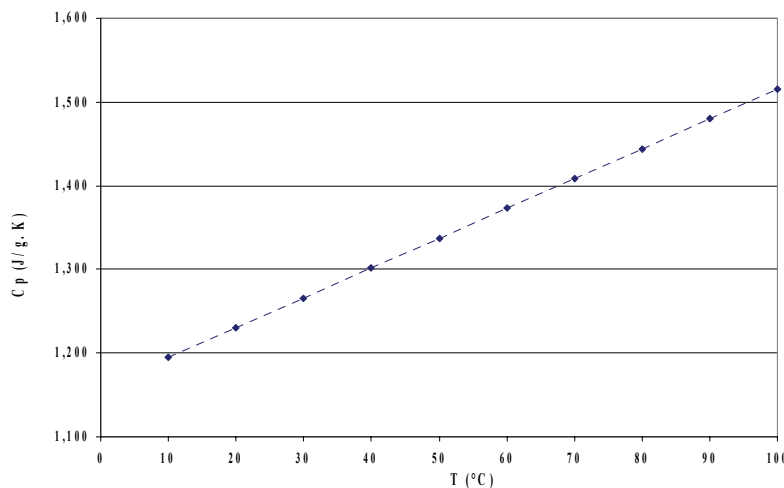


Figure III-24: Chaleurs spécifiques massiques de l'aérogel AAC19

Il est possible de constater que la valeur de C_p en fonction de la température suit une fonction affine ($C_p = 0,0036T + 1,1599$ avec T en $^{\circ}\text{C}$) dans la gamme comprise entre 10 et 100 $^{\circ}\text{C}$. De plus, la valeur mesurée de la chaleur massique à 20 $^{\circ}\text{C}$ de l'échantillon AAC19 (1230 J. kg^{-1} . K^{-1}) est inférieure à celle de l'acétate de cellulose (entre 1460 et 1880 J. kg^{-1} . K^{-1} cf. tableau I-11).

Référence	ρ_b (kg. m^{-3}) $\pm 10\%$	C_p (J. kg^{-1} . K^{-1}) $\pm 5\%$	a (m^2 . s^{-1}) $\pm 5\%$	λ^* (W. m^{-1} . K^{-1}) $\pm 20\%$
AAC19	245	1230	$1,45.10^{-7}$	0,0437

Tableau III-12: Diffusivité thermique et conductivité thermique effective de l'aérogel monolithique AAC19 à 20 $^{\circ}\text{C}$.

La valeur de λ^* calculée est de 0,0437 W. m^{-1} . K^{-1} . L'aérogel est bien isolant mais n'appartient pas à la famille des super-isolants thermiques (matériaux définis comme plus isolants que l'air à pression atmosphérique et à température ambiante, ce qui équivaut à $\lambda^* \leq 0,026$ W. m^{-1} . K^{-1}). A titre de comparaison, on rappelle que:

- Un aérogel monolithique de silice de densité égale (0,250 g/cm^3) possède une conductivité thermique équivalente de 0,018 W. m^{-1} . K^{-1} à température ambiante [200].
- La société ISOVER commercialise une laine de chanvre (matière première naturelle à base de cellulose) sous forme de panneaux (de densité moyenne égale à 0,040 g/cm^3) possédant une conductivité thermique équivalente de 0,040 W. m^{-1} . K^{-1} [201].

Afin de réduire la conductivité thermique des aérogels élaborés dans le cadre de cette étude, il est donc nécessaire de trouver un meilleur compromis entre la taille des pores et la densité du matériau. Ce travail d'optimisation ne fait pas partie des objectifs de cette thèse mais de ses perspectives.

4.2. Conductivité thermique d'un lit granulaire d'aérogel.

4.2.1. Elaboration du lit granulaire

L'aérogel AAC19 caractérisé précédemment sous forme monolithique a également été étudié sous forme divisée. L'élaboration de granules d'aérogels demande une étape supplémentaire de broyage. Cette mise sous forme divisée est réalisée avant le séchage car le broyage des gels est plus aisé que celui des aérogels. Un tamis en inox (trame de diamètre $\phi = 3,5$ millimètres) a été utilisé pour l'obtention des particules. Les gels monolithiques sont extrudés dans le sens de l'épaisseur à travers ce tamis. Les fragments de gel sont immergés dans l'acétone et sont séchés selon le protocole décrit précédemment. Un support en inox fermé sans étages et avec une trame égale à 500 micromètres est utilisé pour contenir les fragments, et afin d'éviter de colmater la sortie de l'autoclave. En fin de séchage, on obtient des particules millimétriques d'aérogel. Les granules d'aérogels correspondantes sont présentées sur la figure III-25.

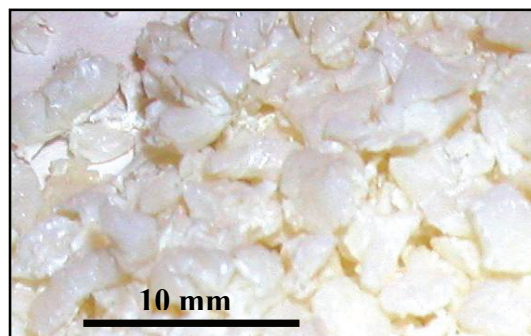


Figure III-25: Photographie des fragments d'aérogel AAC19 constituant le lit granulaire caractérisé

Le milieu ainsi élaboré peut être décrit de la manière suivante:

- Une phase solide composée de particules millimétriques d'aérogel. La forme des particules peut être assimilée à un polyèdre irrégulier. L'air confiné dans les pores nanométriques des particules est inclus dans cette phase.
- Une phase fluide interparticulaire composée d'air à 20 °C.

Une étude granulométrique a été réalisée sur les fragments d'aérogel élaborés. La figure III-26 représente la distribution volumique en fonction des dimensions caractéristiques des granules, telles qu'elles ont été mesurées à l'aide de plusieurs tamis avec des trames décroissantes.

Il est possible de remarquer que le protocole conduit à une répartition en terme de dimensions de particules centrée autour de 2 à 3,15 mm. De plus, on note l'existence d'une fraction non négligeable de particules de dimension caractéristique supérieure à celle du tamis de broyage (ce qui s'explique vraisemblablement par le fait que l'extrusion s'effectue selon une direction privilégiée et que le diamètre des gels monolithiques est supérieur à 10 mm). Afin d'affiner la mise en forme et la distribution finale des dimensions des particules, il semble nécessaire à l'avenir de repasser une seconde fois les fragments de gels dans ce même tamis avant le séchage. En raison des faibles volumes disponibles, toutes les particules sont mélangées afin d'obtenir un volume total satisfaisant permettant d'effectuer la caractérisation thermique du lit granulaire ($V = 500 \text{ cm}^3$).

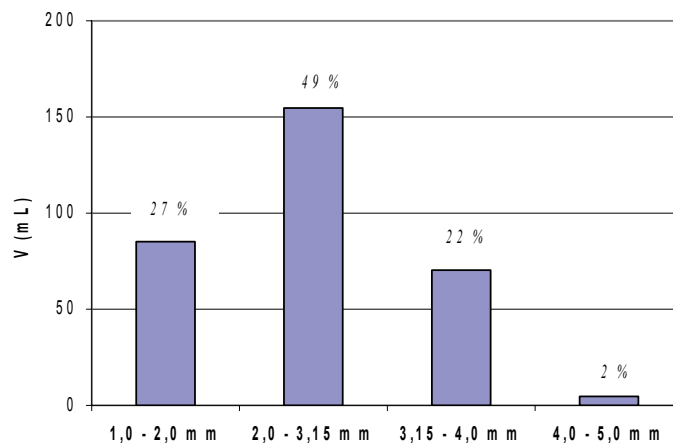


Figure III-26: Distribution volumique du lit des fragments de l'aérogel AAC19

La densité apparente du milieu divisé (noté ρ_{md}) a été déterminée par mesure de la masse et du volume apparent à l'aide d'un appareillage de densité tapée (Densitap: Méthode ASTM D4164-03 [202]). A partir de cette valeur, on peut exprimer la porosité interparticulaire (noté ε_i), définie comme la fraction volumique d'air présente entre les particules du milieu divisé (Equation III-10). Pour ce calcul, on fait l'hypothèse que la densité apparente d'un grain d'aérogel du lit est similaire à celle mesurée par pycnométrie au mercure sur l'aérogel sous forme monolithique (i.e. que le retrait de séchage n'est pas modifié par la réduction de la dimension caractéristique des gels, du centimètre au millimètre).

$$\varepsilon_i = 1 - \frac{\rho_{md}}{\rho_b} \quad \text{Equation III-10}$$

ε_i : porosité interparticulaire.

ρ_{md} : masse volumique apparente du milieu divisé (kg. m^{-3}).

ρ_b : masse volumique apparente de l'aérogel constituant le milieu divisé (kg. m^{-3}).

Les valeurs obtenues sur le lit de particules étudié sont résumées dans le tableau III-13.

Référence	ρ_s (g. cm ⁻³) ± 1%	ρ_b (g. cm ⁻³) ± 10%	ρ_{md} (g. cm ⁻³) ± 10%	ϵ_i (%) ± 20%	ϵ (%) ± 11%	ϵ_t (%) ± 11%
AAC19	1,400	0,245	0,084	66	83	94

Tableau III-13: Porosité interparticulaire du lit d'aérogel (ϵ_i), porosité du fragment d'aérogel (ϵ) et porosité totale du lit d'aérogel (ϵ_t)

La porosité interparticulaire se distingue de la porosité de l'aérogel, notée ϵ , définie comme la fraction volumique d'air présente dans les pores nanométriques de l'aérogel (on rappelle que $\epsilon = 1 - \rho_b / \rho_s$ avec ρ_s la densité du squelette solide). Il est possible de remarquer que le lit granulaire est constitué pour plus de la moitié de son volume par de l'air interparticulaire ($\epsilon_i = 66\%$). La porosité totale du lit d'aérogel (notée ϵ_t égale à $1 - \rho_{md} / \rho_s$) correspond à la fraction totale d'air dans le lit granulaire, elle est égale à 94 % dans le cas étudié.

4.2.2. Caractérisation thermique du lit granulaire

La mesure de la conductivité thermique effective du lit d'aérogel a été réalisée avec la méthode du fil chaud (décrite en Annexe A4.1). La sonde est positionnée verticalement au centre d'un récipient cylindrique rempli des granules d'aérogels (comme illustré sur la figure III-27). Celles-ci sont introduites par gravitation et sans compaction. La température extérieure de mesure est de 20 °C et l'humidité relative est celle du laboratoire. Le système expérimental permet d'obtenir un vide partiel dans l'enceinte de mesure compris entre 10⁻⁸ et 1 bar [203].

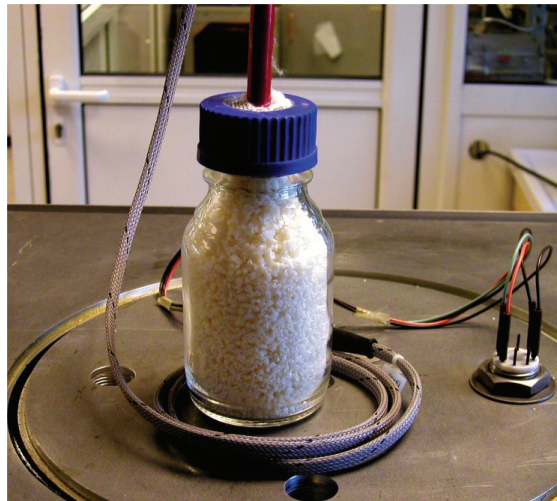


Figure III-27: Vue de 500 cm³ de lit d'aérogels granulaires (Fil chaud immergé dans le lit de granules de l'aérogel AAC19)

La mesure de la conductivité thermique à l'aide du fil chaud repose sur la réponse en température du matériau à un créneau de puissance (chauffage) injecté par l'intermédiaire de la sonde (principe de la mesure décrit en Annexe A4.1). La mesure repose en partie sur l'hypothèse que le lit granulaire se comporte comme un milieu cylindrique semi-infini. En effet, la conductivité thermique est obtenue à l'aide de la résolution de l'équation de la chaleur en géométrie cylindrique infinie. Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de calculer la distance à partir de laquelle le champ de température du matériau n'est plus affecté par l'échauffement de la sonde. On appelle cette distance le rayon d'action de la sonde. Elle est calculée à partir des conditions aux limites. Son expression est rappelée à l'équation III-11 [200].

$$R_c = 1,5 \sqrt{\frac{\lambda^* \cdot t_c}{\rho_b \cdot C_p}} \quad \text{Equation III-11}$$

R_c : rayon critique de la sonde (m)

ρ_b : masse volumique apparente de l'aérogel (kg. m^{-3}).

λ^* : conductivité thermique équivalente de l'aérogel ($\text{W. m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

C_p : chaleur spécifique massique à pression constante de l'aérogel ($\text{J. kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

t_c : temps de chauffe lors de la mesure.

Pour une valeur de t_c égale à 180 secondes, le calcul conduit à une valeur de 7,7 millimètres pour AAC19 (soit un diamètre de 1,5 cm). Or dans le cadre des mesures réalisées, on travaille avec un volume de l'ordre de 500 mL ce qui correspond à un cylindre de diamètre supérieur à 7 centimètres rempli de particules. L'évaluation de la conduction thermique par la méthode du fil chaud est donc bien applicable pour cette configuration expérimentale car a priori aucun effet de pertes thermiques directes à travers le lit n'est à craindre.

Les différentes valeurs de conductivité thermique obtenues par cette technique en fonction du niveau de vide partiel, dans le milieu divisé sont représentées sur la figure III-28. Chaque point a été obtenu après une stabilisation à la pression souhaitée d'environ deux heures. Les allures des courbes sont comparées à celles de plusieurs matériaux isolants déjà caractérisés au Centre Energétique et Procédés de l'ENSMCP et à celle de l'air:

- Un super isolant thermique inorganique sous forme granulaire [197] (xérogel de silice de densité égale à $0,15 \text{ g/cm}^3$ et sous forme d'un lit de granules de diamètre compris entre 0 et 3 millimètres, $\varepsilon_i = 32 \%$ et $\rho_{md} = 0,10 \text{ g/cm}^3$).
- Un super isolant thermique inorganique monolithique (aérogel de silice élaboré au CEP de densité $0,20 \text{ g/cm}^3$).
- Un isolant commercial monolithique de polyuréthane (densité égale à $0,10 \text{ g/cm}^3$ avec des macropores visibles à l'œil).
- Air contenu dans un espace de dimension caractéristique égale à 1 cm (courbe modélisée à partir du modèle de Knudsen [200] décrit en Annexe A4.2).

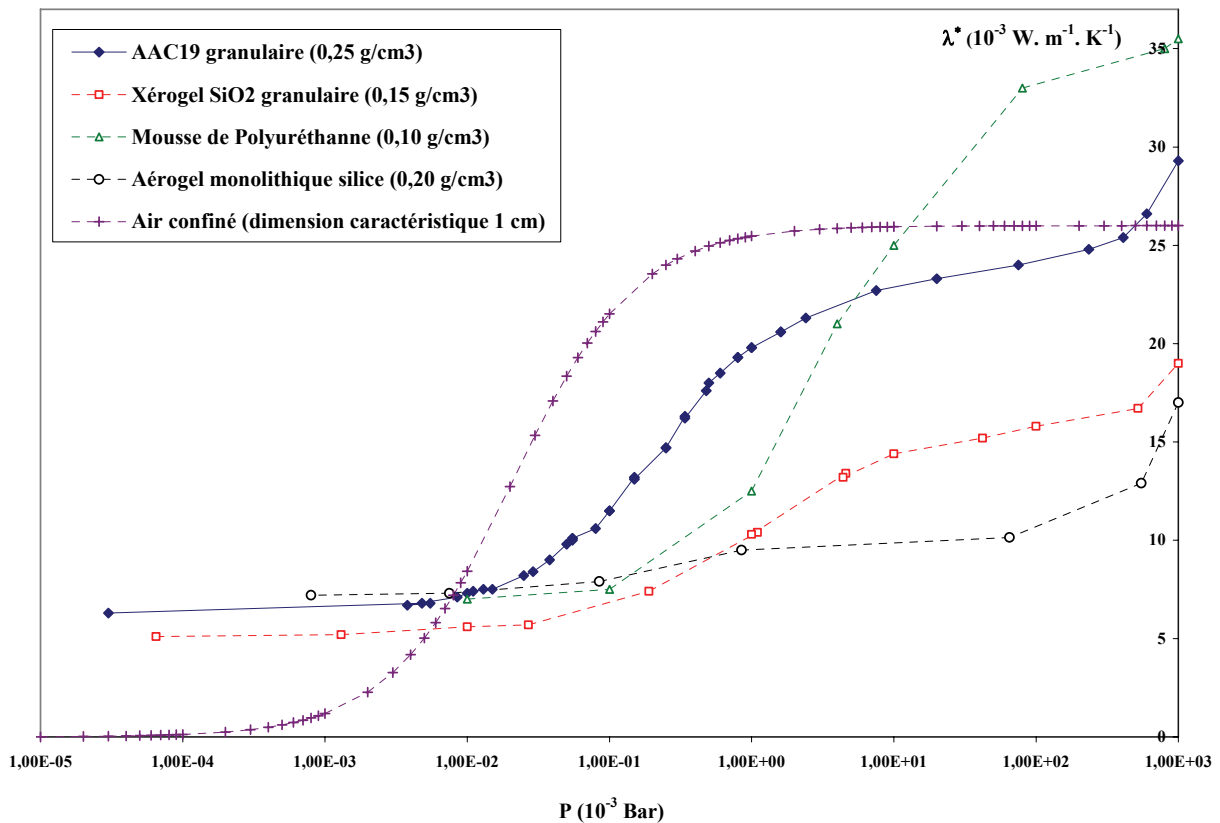


Figure III-28: Conductivités thermiques équivalentes (valeurs à $\pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ W. m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction du niveau de pression ($T = 293 \text{ K}$)

Généralement, le passage de l'état massif à l'état divisé s'accompagne de modifications des propriétés thermiques. Ces différences sont notamment mises en évidence par comparaison des conductivités thermiques du monolithe de silice avec celles des granules de xérogels de silice. Dans ce cas précis, la conductivité thermique augmente lorsqu'on passe de l'état massif à l'état divisé car l'aérogel est plus isolant que l'air. En revanche, dans le cas des matériaux élaborés dans le cadre de la thèse, il est possible de constater que la conductivité thermique à pression atmosphérique du lit (égale à $0,0293 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est plus basse que celle du grain (assimilée à celle obtenue sur le matériau monolithique de grandes dimensions et égale à $0,0437 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). L'air étant plus isolant à pression atmosphérique que les particules d'aérogels de AAC19, il est logique que l'introduction d'un volume d'air interparticulaire s'accompagne d'une diminution de la conductivité thermique équivalente à pression atmosphérique.

L'évolution de la conductivité thermique du lit de granules de AAC19 en fonction de la pression présente une allure similaire à celle du lit de granules de xérogel de silice. Pour les deux milieux divisés, on retrouve deux paliers de conductivité (où λ^* varie peu), et deux zones de variation nette (avec présence de points d'inflexion) de la conductivité. Ces dernières sont attribuées à l'existence de deux dimensions caractéristiques différentes de confinement de l'air au sein des milieux divisés: l'espace interparticulaire millimétrique et les pores nanométriques des granules d'aérogel [204].

En revanche, la mousse de polyuréthane et l'aérogel de silice monolithique qui ne possèdent qu'une seule dimension caractéristique de confinement de l'air (macroporeuse pour la mousse et mésoporeuse pour l'aérogel) ne conduisent pas à une évolution similaire de λ^* en fonction de la pression.

En conclusion, il y a donc trois contributions différentes sur la conductivité thermique équivalente du lit de granules de l'aérogel AAC19 en fonction de la pression, et qui permettent d'expliquer l'évolution mesurée:

- $P < 10^{-5}$ bars: la conductivité thermique du squelette solide impose la conductivité thermique au lit de particules (la conduction gazeuse est négligeable). De plus, même s'ils sont probablement peu influents à cette température, les phénomènes de rayonnement thermique contribuent également aux transferts thermiques dans cette zone.
- $10^{-5} \text{ bars} < P < 10^{-1}$ bars: la contribution thermique par conduction de l'air piégé entre les particules d'aérogel s'ajoute à la conduction thermique de la matrice solide et se matérialise notamment par l'apparition du premier point d'inflexion observé (effet dit de Knudsen dans une zone de confinement millimétrique).
- $P > 10^{-1}$ bars: la contribution thermique par conduction gazeuse dans les nanopores des granules d'aérogel vient enfin s'ajouter aux autres phénomènes et provoque le second point d'inflexion observé (effet retardé dit de Knudsen dans une zone de confinement nanométrique).

4.3. Adsorption d'eau en atmosphère contrôlée

Les mesures d'adsorption d'eau consistent à déterminer le pourcentage massique adsorbé (et/ou condensé) à la surface d'un aérogel (noté $\%m_{ads}$, exprimé à l'équation III-12) en fonction de l'humidité relative (définie comme le rapport en % de la pression partielle en eau par rapport à la pression de saturation à la même température et noté $\%HR$, équation III-13).

$$\%m_{ads} = 100 \cdot \frac{(m_{eq} - m_o)}{m_o} \quad \text{Equation III-12}$$

m_o : masse sèche initiale de l'échantillon (g)

m_{eq} : masse à l'équilibre (g)

$$\%HR = 100 \cdot \frac{P}{P_{sat}} \quad \text{Equation III-13}$$

P : pression partielle en eau (bar)

P_{sat} : pression de saturation (bar)

La courbe d'équilibre en adsorption (pourcentage massique adsorbé à la surface en fonction de l'humidité relative croissante) a été mesurée à 25 °C au Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research (Fhg-IAP) de Berlin. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-29. Trente trois grammes de l'aérogel AAC19 sous forme divisée ont été utilisés pour la mesure, effectuée sur un appareil DVS Surface measurement systems[®].

L'acétate de cellulose (DS_{acétyle} = 2,4) et l'échantillon AAC19 conduisent à des courbes d'adsorption similaires. Il est possible de constater que le lit granulaire d'aérogel AAC19 est moins hydrophile quelle que soit l'humidité relative. Les différences mesurées sont vraisemblablement liées au nombre de sites hydroxyles (principaux sites d'adsorption d'eau) présent. En effet, pour AAC19 une partie des hydroxyles a été transformée en uréthanes, ce qui explique vraisemblablement la quantité d'eau adsorbée plus faible mesurée. Dans tous les cas, l'aérogel AAC19 est beaucoup moins hydrophile qu'un aérogel de silice pour lequel l'adsorption d'eau à 75 %HR est de 25,4 % [197].

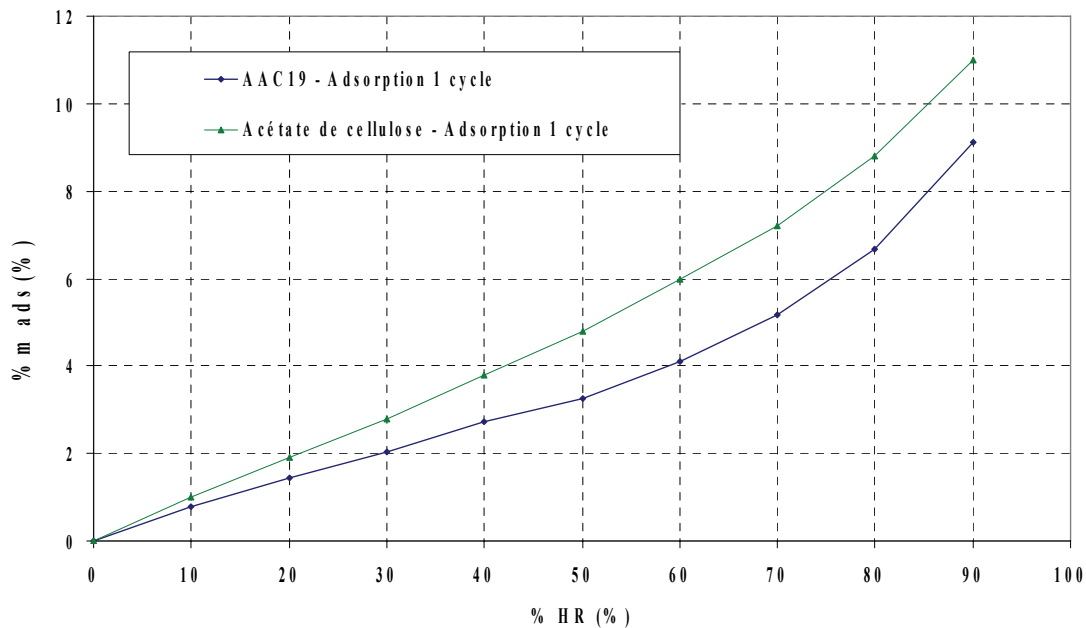


Figure III-29: Isotherme d'adsorption d'eau (25 °C) de l'aérogel AAC19 et de l'acétate de cellulose [81]

4.4. Conclusions

Les premiers échantillons élaborés dans le cadre de ce travail de thèse ne peuvent pas être considérés comme des matériaux super-isolants thermiques. Néanmoins leur conductivité thermique à pression atmosphérique est déjà de l'ordre de grandeur de celle des matériaux commerciaux classiques (mousse de polyuréthane par exemple). De plus, dès les vides primaires leur conductivité thermique atteint un très faible niveau (ils deviennent alors plus isolants que l'air libre). Enfin, bien que ces matériaux soient hydrophiles, la masse d'eau adsorbée à température ambiante s'avère relativement faible pour des taux d'humidité relative raisonnable.

IV - Etude de la carbonisation et des carbones élaborés: Evaluations en tant que matériaux d'électrodes	
IV-1.	Introduction 122
IV-2.	Etude de la carbonisation 122
2.1.	<i>Analyses thermiques 122</i>
2.1.1.	Analyses thermogravimétriques (ATG) 122
2.1.2.	Analyses thermiques différentielles (ATD) 125
2.2.	<i>Protocole expérimental de pyrolyse 126</i>
2.3.	<i>Influence du profil de pyrolyse sur les pertes de masse 127</i>
2.4.	<i>Influence du taux de réticulation sur les pertes de masse 128</i>
2.5.	<i>Analyses élémentaires des carbones élaborés 129</i>
IV-3.	Caractérisations structurales 130
3.1.	<i>Etude du réseau solide 130</i>
3.1.1.	Texture par microscopie électronique 130
3.1.2.	Surfaces spécifiques 132
3.2.	<i>Etude du réseau poreux 133</i>
3.2.1.	Caractéristiques 133
3.2.2.	Evolution de la structure poreuse au cours de la carbonisation 134
3.2.3.	Influence du profil thermique sur le réseau poreux 135
IV-4.	Caractérisations électrochimiques 137
4.1.	<i>Evaluation des carbones élaborés pour piles primaires Li/SOCl₂ 137</i>
4.1.1.	Principe de fonctionnement des piles Li/SOCl ₂ 137
4.1.2.	Elaboration de piles boutons au lithium de type Li/SOCl ₂ 138
4.1.3.	Mesures de la capacité spécifique des carbones élaborés 139
4.2.	<i>Evaluation des carbones élaborés pour piles à combustible de type PEM 141</i>
4.2.1.	Principe de fonctionnement des piles à combustible de type PEM 141
4.2.2.	Elaboration de cathodes de piles à combustible de type PEM 141
4.2.3.	Caractérisations électrochimiques des cathodes élaborées 143
IV-5.	Conclusions 144

IV-1. Introduction

La préparation de matériaux carbonés à partir d'une matrice solide organique nécessite une étape dite de pyrolyse. Pour cela, les précurseurs organiques sont soumis à un cycle thermique sous atmosphère inerte. L'élaboration d'aérogels de carbone à partir d'aérogels organiques a déjà fait l'objet de nombreuses recherches, le paragraphe I-4 a présenté des généralités sur ce procédé et sur les matériaux résultants.

La carbonisation des aérogels organiques élaborés dans le cadre de ce travail de thèse est étudiée. L'objectif de cette démarche est de préparer une « nouvelle » famille de carbones nanostructurés et d'étudier l'impact du procédé de pyrolyse sur les pertes de masse et les structures résultantes. D'autre part, les carbones élaborés sont également testés pour des applications électrochimiques dans le cadre du projet européen AEROCELL. Ce chapitre est donc composé de trois parties.

- Dans une première partie, l'étude de la carbonisation est abordée, notamment à partir d'analyses thermiques menées sur les précurseurs organiques et de l'étude des pertes de masse associées au procédé de pyrolyse suivi au laboratoire.
- Les caractérisations menées sur les structures solides et poreuses des carbones élaborés sont présentées dans une seconde partie.
- Les évaluations applicatives des carbones élaborés pour deux systèmes électrochimiques de stockage et de conversion de l'énergie sont présentées dans la dernière partie. Il s'agit notamment de tester ces carbones au sein de piles primaires au lithium/chlorure de thionyle (Li/SOCl_2), mais également de les utiliser comme support de catalyseur pour les électrodes de piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEM).

IV-2. Etude de la carbonisation

2.1. Analyses thermiques

Différentes analyses thermiques ont été réalisées afin d'étudier le comportement en température des aérogels élaborés.

2.1.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Une ATG consiste à étudier l'évolution de la masse d'un échantillon (souvent représentée par le pourcentage massique de perte (Δm), défini à l'équation I.12) en fonction de la température [205]. Des analyses de ce type ont été menées au service central d'analyse du CNRS de Vernaison sur trois échantillons différents:

- Acétate de cellulose ($\text{DP}_n = 115$, précurseur cellulosique utilisé dans les synthèses).
- Aérogel fortement réticulé AAC13 ($\%AC = 5$, $\text{DP}_n = 115$ et $AC/I = 1$).
- Aérogel faiblement réticulé AAC19 ($\%AC = 5$, $\text{DP}_n = 115$ et $AC/I = 11$).

Les mesures ont été réalisées sur un appareil TGA de la marque TA Instruments 2950 HR. L'appareil est calibré en température par points de Curie avec du nickel. Une nacelle en céramique est utilisée pour recueillir l'échantillon lors de l'analyse, elle possède des parois hautes afin d'éviter des phénomènes d'entraînement de matériau. Le cycle thermique comprend une montée en température de l'ambiante jusqu'à 1000 °C avec une rampe linéaire de 4 °C/min et un débit d'azote de 90 ml/min, dont le rôle est d'éviter toute combustion du matériau. Les thermogrammes représentant les pertes de masse en fonction de la température sont tracés à la figure IV-1.

Le tableau IV-1 récapitule les valeurs des différentes pertes de masse finales (Δm_f), des pertes de masse sur différents intervalles de températures et la température de perte de masse maximale (T_{max} , correspondant au point d'inflexion de la courbe $\Delta m = f(T)$). Une perte de masse théorique (Δm_{th}) est également indiquée dans le tableau IV-1. Elle correspond à la perte de masse idéale, c'est-à-dire si tous les éléments O, N et H disparaissent au cours de la pyrolyse et où seul le carbone initial reste sous forme solide.

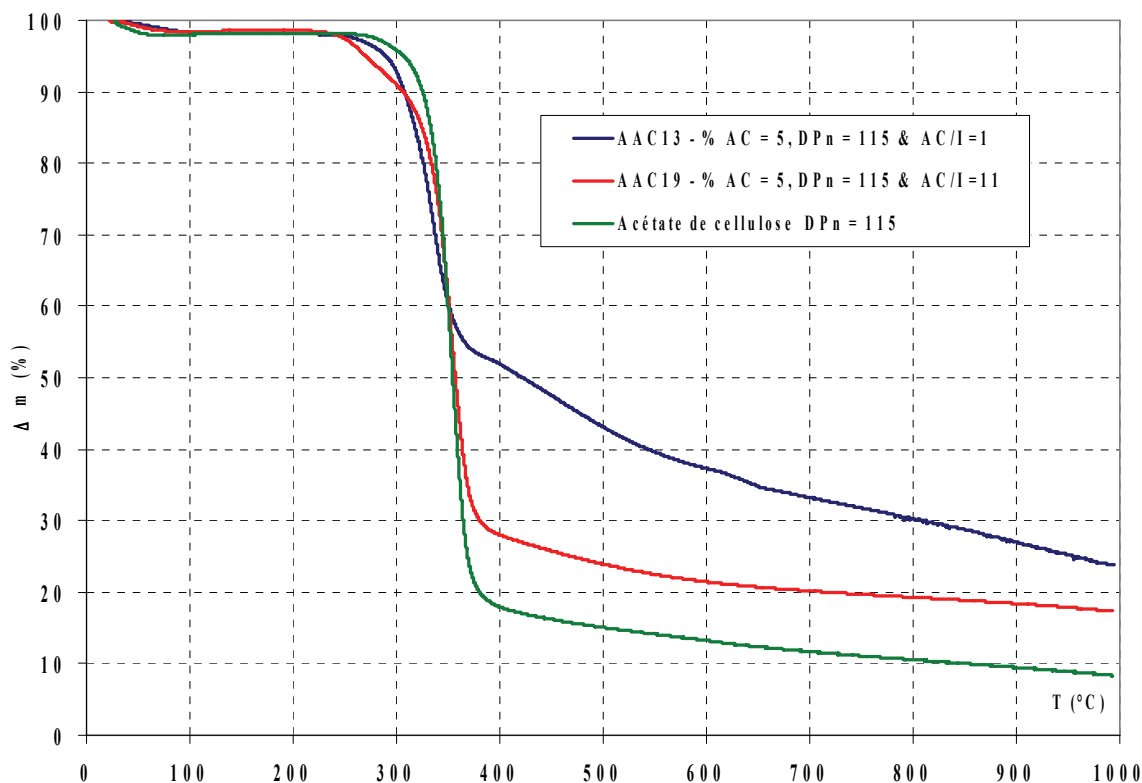


Figure IV-1: Thermogrammes des aérogels AAC13 et AAC19 et de l'acétate de cellulose.

Il est probable que les pertes de masse entre la température ambiante et 150 °C correspondent à une perte de l'eau adsorbée (Tableau IV-1). Il est possible de constater sur la figure IV-1 que le thermogramme varie selon le matériau, avec des différences notables en terme de perte de masses finales, notamment entre l'aérogel très réticulé ($\Delta m_f = 76\%$) et l'acétate de cellulose ($\Delta m_f = 92\%$). La perte de masse est d'autant plus basse que le taux de réticulation de l'aérogel est élevé (Tableau IV-1). L'acétate de cellulose subit une perte de masse essentiellement localisée dans l'intervalle 300-400 °C ($\Delta m_{300-400\text{ °C}} = 78\%$). En revanche, la présence des nombreux ponts uréthannes (et allophanates) pour l'aérogel très réticulé (AAC13) conduit à une dégradation progressive du réseau polymérique dans la zone 400 à 1000 °C ($\Delta m_{400-1000\text{ °C}} = 28\%$ pour AAC13).

Référence	Δm_f (%)	Δm_{th} (%)	$\Delta m_{Amb - 150\text{ °C}}$ (%)	$\Delta m_{150 - 300\text{ °C}}$ (%)	$\Delta m_{300 - 400\text{ °C}}$ (%)	$\Delta m_{400 - 1000\text{ °C}}$ (%)	T_{max} (°C)
AAC13 (AC/I = 1)	76	41	2	5	41	28	336
AAC19 (AC/I = 11)	83	49	1	8	63	11	354
Acétate de Cellulose	92	51	2	2	78	10	355

Tableau IV-1: Pertes de masse en fonction de la température pour les aérogels AAC13 et AAC19, et l'acétate de cellulose

Etant donné les pertes de masse élevées mesurées ($\Delta m_f > \Delta m_{th}$) il est certain que la pyrolyse entraîne un réarrangement important au sein du matériau. Il est donc probable que de nombreuses ruptures de liaisons avec des dégagements gazeux ont lieu au fur et à mesure de la montée en température du matériau. Une analyse par thermogravimétrie couplée à des spectroscopies infrarouge des gaz émis a été réalisée par le

service central d'analyse du CNRS à Vernaison sur un aérogel organique très réticulé de référence AAC1 (%AC=10, $DP_n=190$, AC/I=1). L'objectif est d'identifier qualitativement les gaz émis, et leur température d'émission (ou du moins la gamme de température correspondante) afin d'évaluer également la « toxicité éventuelle » du flux gazeux sortant lors de la pyrolyse. La montée en température s'effectue de la température ambiante jusqu'à 1000 °C par une rampe rapide de 10 °C/min sous un débit d'azote de 90 mL/min. La durée du cycle thermique est donc de 100 minutes. Les pertes massiques mesurées sont résumées sur la figure IV-2. Il est possible de constater que la perte de masse mesurée à 1000 °C avec ce profil thermique est de 72 % (similaire à celle observée sur l'échantillon AAC13).

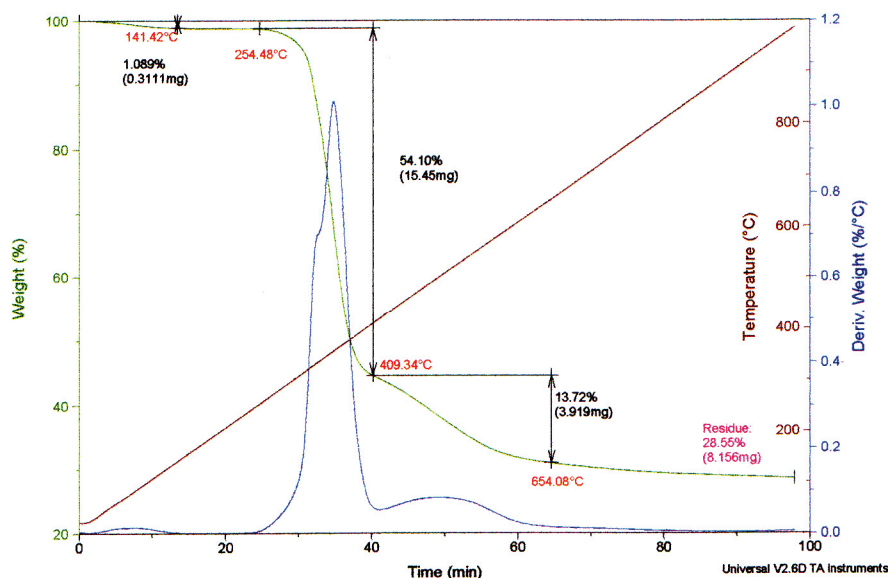


Figure IV-2: Thermogramme de l'aérogel AAC1 (rampe de 10 °C/min)

En vert: la perte de masse (%), En bleu: la dérivée de la perte de masse (%/°C), En rouge: la température (°C)

Cinq prélèvements gazeux ont été réalisés à différents instants de l'ATG (à $t = 28, 31, 33, 36$ et 53 minutes). Ils ont ensuite été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet Nexus). Les molécules identifiées et les intervalles de température où elles ont été détectées sont récapitulés au tableau IV-2.

Molécule identifiée	Intervalle de détection
Dioxyde de carbone	290 - 540 °C
Acide acétique	290 - 540 °C
N, N-diméthyl-1,4-phénylenediamine (CAS [93-05-0])	290 - 330 °C
Monoxyde de carbone	375 - 540 °C
Méthane	375 - 540 °C
2,4-Dimethylaniline (CAS [95-68-1])	375 - 540 °C
Ammoniac	375 - 540 °C

Tableau IV-2: Gaz détectés lors de la pyrolyse de l'aérogel AAC1 (AC/I = 1)

L'acide acétique détecté provient certainement de la dissociation des groupements acétates. Les molécules émises à base d'azote (ammoniac, amine et amide) sont issues de la rupture des liaisons uréthannes ou allophanates de la matrice polymérique. Les deux molécules azotées identifiées par leur numéro CAS dans le tableau IV-2 sont toxiques (T). Il convient donc de prendre des précautions de sécurité lors de la pyrolyse, notamment en utilisant un espace confiné et ventilé autour du four de laboratoire, ce que nous avons dû mettre en œuvre au cours de la thèse.

2.1.2. Analyses thermiques différentielles (ATD)

Le principe de l'analyse thermique différentielle (ATD) est de suivre, sous atmosphère contrôlée, l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire indifférent à la température dans l'intervalle de température étudié. On reçoit une information énergétique qui renseigne sur les échanges thermiques de l'échantillon avec le milieu environnant. Cette analyse permet de mettre en évidence qualitativement les phénomènes endothermiques ou exothermiques intervenants (tel qu'un changement d'état) [206]. Des ATD comparatives ont été réalisées sur trois échantillons, par Bernard Simon au centre de recherche de la SAFT à Bordeaux, afin de comparer les phénomènes qui ont lieu lors de la montée en température suivant la nature du réseau polymérique:

- Acétate de cellulose ($DP_n = 115$, précurseur cellulosique utilisé dans les synthèses).
- Cellulose (microcristalline donc à faible masse molaire $DP_n = 170$).
- Aérogel faiblement réticulé AAC19 (%AC = 5, $DP_n = 115$ et AC/I = 11).

Les analyses sont menées sous un flux d'argon de 75 mL/min et avec une rampe thermique linéaire de 5 °C/min. La référence utilisée pour les analyses est du kaolin, une argile réfractaire dont la température de fusion est de 1800 °C, stable dans la gamme de température d'analyse. Les mesures sont réalisées sur des prélèvements d'environ 25 mg. La réponse en température mesurée (écart par rapport à la référence) est quantifiée ici par un signal électrique qui est proportionnel à ΔT . Les ATD obtenues sur ces trois échantillons sont représentées sur la figure IV-3.

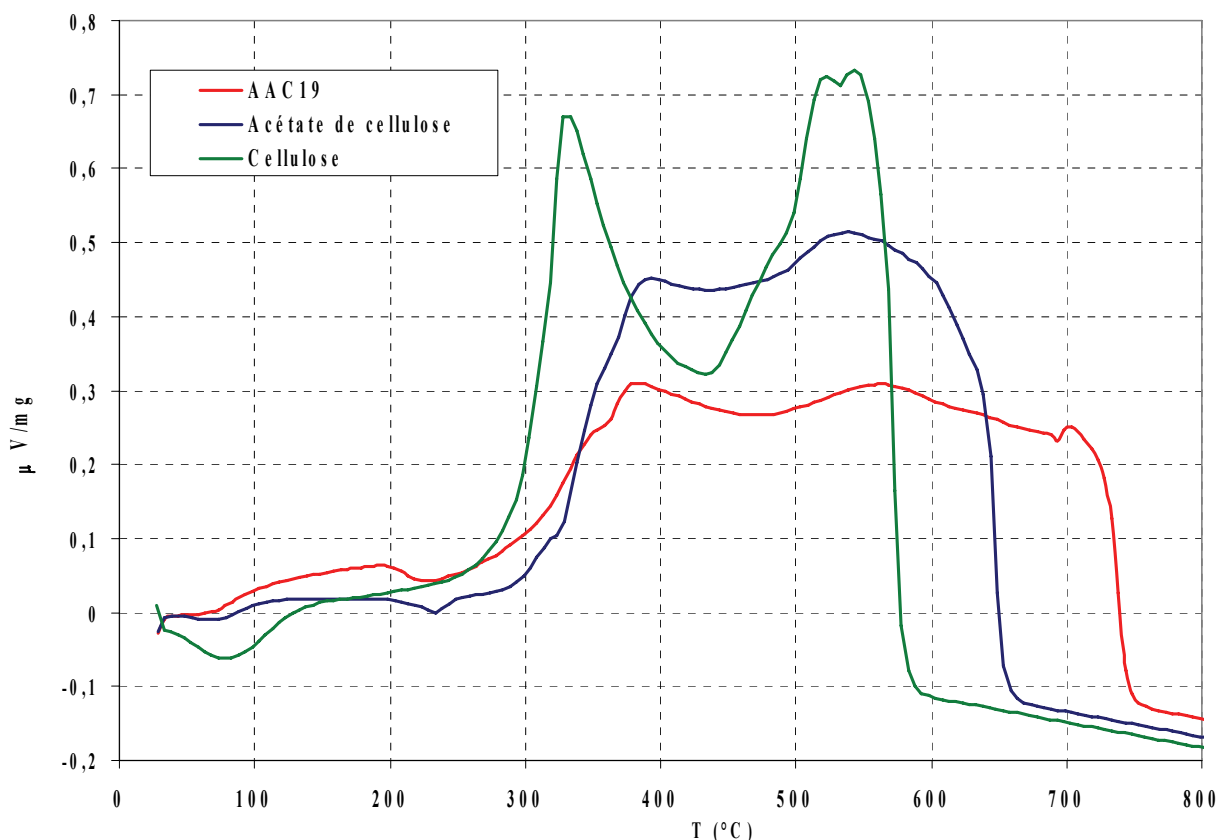


Figure IV-3: Comparaison des ATD de la cellulose, de l'acétate de cellulose et de l'aérogel AAC19

Le décrochement endothermique de la cellulose au voisinage de 100 °C correspond à l'élimination des molécules d'eau adsorbées. Les deux autres matériaux, beaucoup moins hydrophiles, ne subissent pas le même décrochement. Il est possible de remarquer que seuls l'acétate de cellulose et l'aérogel AAC19 subissent un décrochement endothermique vers 230 °C. Celui-ci doit certainement correspondre à une fusion partielle des polymères. En effet, comme il a été vu précédemment (cf. I.2.3.3), l'acétate de

cellulose est un polymère thermoplastique, contrairement à la cellulose qui ne subit pas de réaction de fusion mais un passage de l'état solide à l'état gazeux lors de la dégradation thermique. Un second décrochement plus léger est également observable pour ces deux matériaux au cours du premier pic exothermique. Ainsi, il est très probable, au vu de ces courbes que les réseaux polymériques de l'acétate de cellulose et de l'aérogel AAC19 subissent une fusion partielle au cours de la destruction thermique du réseau, à la différence de la cellulose pure.

2.2. Protocole expérimental de pyrolyse

Les pyrolyses des aérogels organiques ont été réalisées à l'aide d'un four de laboratoire permettant de monter à des températures de l'ordre de 1000 °C. Le four est relié à un système de programmation (permettant de choisir le profil thermique) et d'acquisition de la température. Les échantillons organiques à carboniser sont positionnés sur une coupelle au sein d'une enceinte étanche composée d'une cloche en porcelaine reposant sur du sable. Le flux de gaz inerte arrive directement sur les échantillons grâce à un conduit en verre. La figure IV-4 schématise le montage expérimental utilisé pour les pyrolyses.

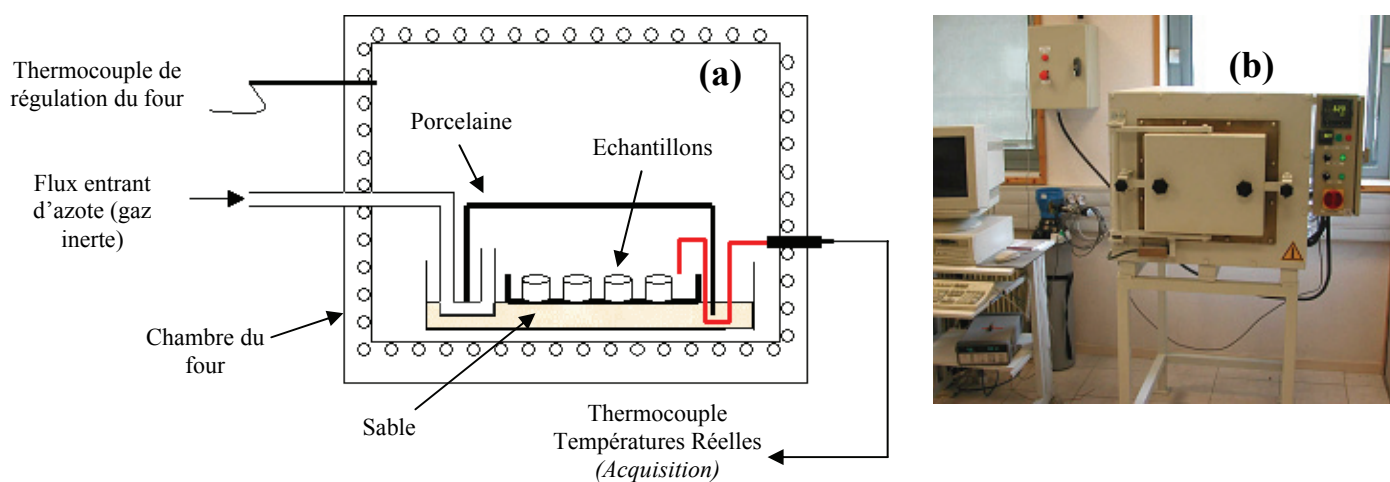


Figure IV-4: (a) Représentation schématique du four utilisé pour les pyrolyses, (b) photographie

Afin de connaître avec précision la température réelle au niveau des échantillons, un thermocouple a été positionné à proximité des aérogels à pyrolyser (schématisé en rouge sur la figure IV-4). Cette température, plus représentative de celle des échantillons, est également enregistrée au cours de la pyrolyse. Les différents profils thermiques qui seront présentés dans la suite, sont tracés à partir des valeurs de température relevées par ce thermocouple. La mise en place du procédé de pyrolyse a nécessité des étapes préliminaires de calibration car l'écart mesuré entre la température du four et la température au niveau des échantillons n'est pas négligeable (de l'ordre de 60 °C). Le protocole est le même pour toutes les pyrolyses réalisées:

- Une masse témoin en carbone (fibres de carbone à base de rayonne, stable jusqu'à 1200 °C, cf. I.4.3.2) est pesée à la balance de précision et est introduite dans l'enceinte de pyrolyse. Elle est pesée à nouveau à la fin de la pyrolyse afin de s'assurer qu'aucune réaction d'oxydation n'a consommé le carbone (par une entrée d'oxygène dans le four par exemple).
- Les échantillons sont pesés à la balance de précision et sont positionnés dans l'enceinte confinée. La température du four est fixée à 130 °C pendant deux heures et un flux d'azote à 3 L/min est envoyé sur les échantillons.
- Le système de régulation « lance » ensuite le profil de chauffe souhaité. Le débit d'azote est maintenu constant à 3 L/min tout au long de la pyrolyse. Une fois le palier final terminé, la descente en température s'effectue par inertie thermique du four (sous azote jusqu'à 250 °C).
- La masse finale restante est pesée à la balance de précision.

2.3. Influence du profil de pyrolyse sur les pertes de masse

Une étude de l'impact du profil thermique sur les pertes de masse a été menée sur l'aérogel peu réticulé AAC19 (%AC = 5, $DP_n = 115$, AC/I = 11). Cinq pyrolyses caractérisées par des programmes de montées en température différents ont été utilisées pour la carbonisation de cet aérogel organique. Les courbes représentant les profils thermiques ($T = f(t)$) auxquels ont été soumis les échantillons pour chaque pyrolyse sont tracées sur la figure IV-5. Les caractéristiques précises des cycles thermiques associés sont résumées dans le tableau IV-3.

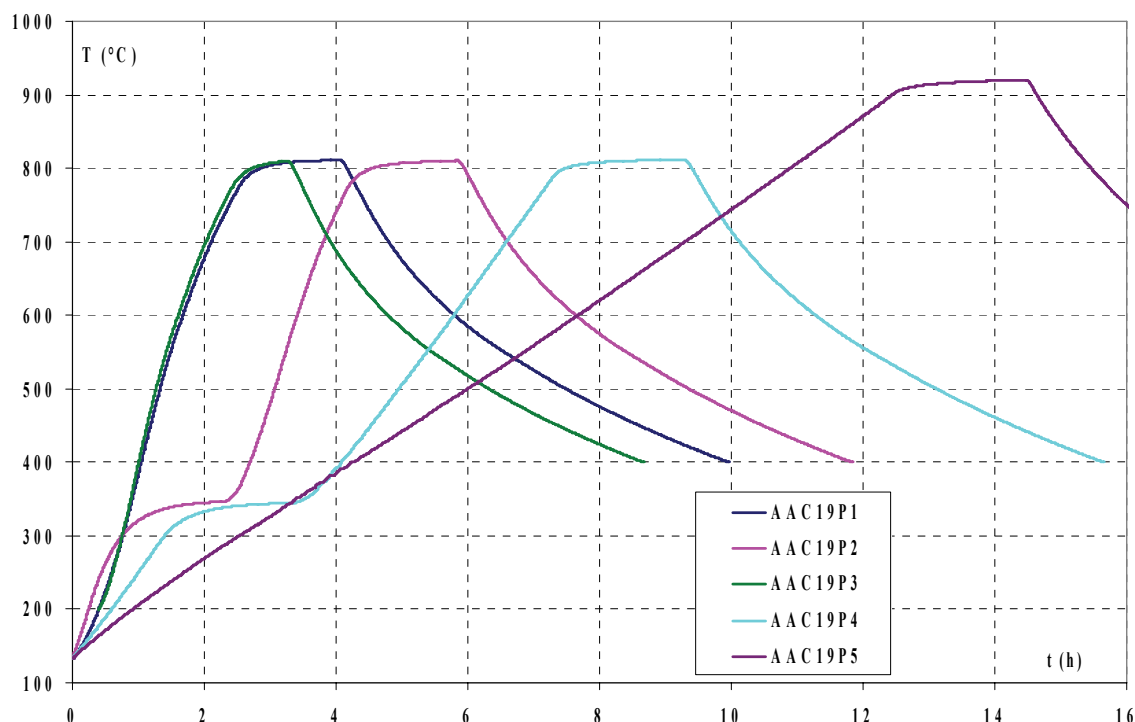


Figure IV-5: Profils thermiques de carbonisation de AAC19

Vitesse de montée (°C/ min)	Durée et température du palier intermédiaire	Durée et température du palier final	Référence du matériau carboné résultant	Δm_f (%) (± 5 %)	Δm_{th} (%) (± 1 %)
4,2	aucun	1 heure à 810 °C	AAC19P1	82	49
4,1	1 heure à 340 °C	1 heure à 810 °C	AAC19P2	82	49
4,6	aucun	30 minutes à 810 °C	AAC19P3	83	49
2,0	2 heures à 340 °C	2 heures à 810 °C	AAC19P4	81	49
1,0	aucun	2 heures à 910 °C	AAC19P5	81	49

Tableau IV-3: Caractéristiques des pyrolyses de l'aérogel AAC19 et des pertes de masse associées

Tout d'abord, il est possible de constater que les pertes de masse obtenues à l'aide du four de laboratoire sur cet échantillon sont comprises entre 81 et 83 %, ce qui est en accord avec l'analyse thermogravimétrique menée au service d'analyse du CNRS sur ce même échantillon, pour une même température finale (cf. IV.2.1.1).

Il apparaît également que les cinq profils utilisés conduisent à une perte de masse finale équivalente ($\Delta m_f = 82 \% \pm 1$), aux erreurs de mesures près. L'utilisation d'un palier au cours de la dégradation thermique du polymère (avant l'extremum de décomposition évalué à 354 °C sur la figure IV-1) n'amène pas à une modification notable de la perte de masse. La vitesse de montée (dans la gamme 1 à 5 °C/min) influence légèrement Δm_f , la vitesse la plus lente (AAC19P5) conduisant à la plus faible perte de masse (mais cet

écart observé est inférieur à l'intervalle d'erreur des mesures donc peu représentatif). Entre 810 et 910 °C, on n'observe pas de différence de pertes de masse. L'aérogel AAC19 et son homologue carboné AAC19P5 sont représentés sur la figure IV-6.

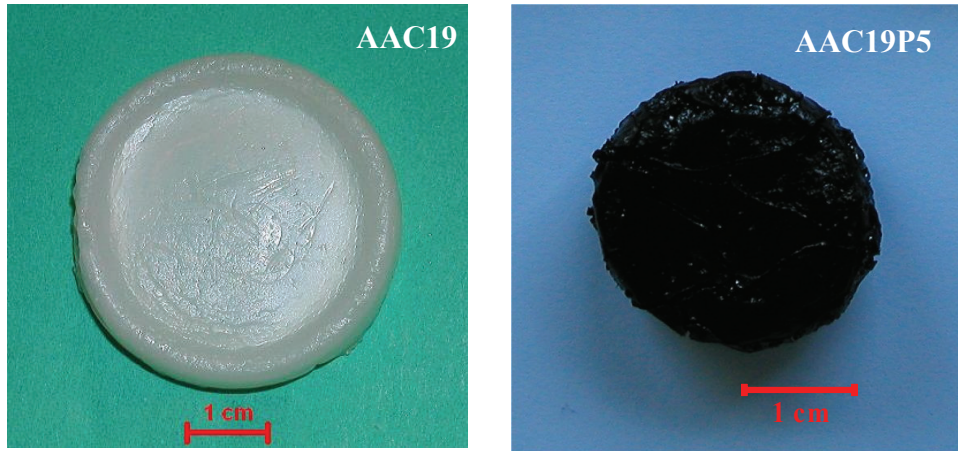


Figure IV-6: Photos de l'aérogel AAC19 et de son homologue carboné AAC19P5

Cette formulation précise, donne après pyrolyse une certaine conservation de la forme initiale malgré un rétrécissement du diamètre de l'ordre de 30 %. Cependant, le matériau carboné présente de nombreuses fissures et macropores visibles à l'œil.

2.4. Influence du taux de réticulation sur les pertes de masse

Un même profil thermique a été utilisé pour carboniser deux aérogels organiques qui ne diffèrent que par leur taux de réticulation:

- AAC1 (%AC = 10, $DP_n = 190$, $AC/I = 1$, très réticulé)
- AAC5 (%AC = 10, $DP_n = 190$, $AC/I = 9$, peu réticulé)

Le profil thermique employé pour l'étude comparative est représenté à la figure IV-7. Les caractéristiques du cycle de pyrolyse et les pertes de masse correspondantes sont résumées au tableau IV-4.

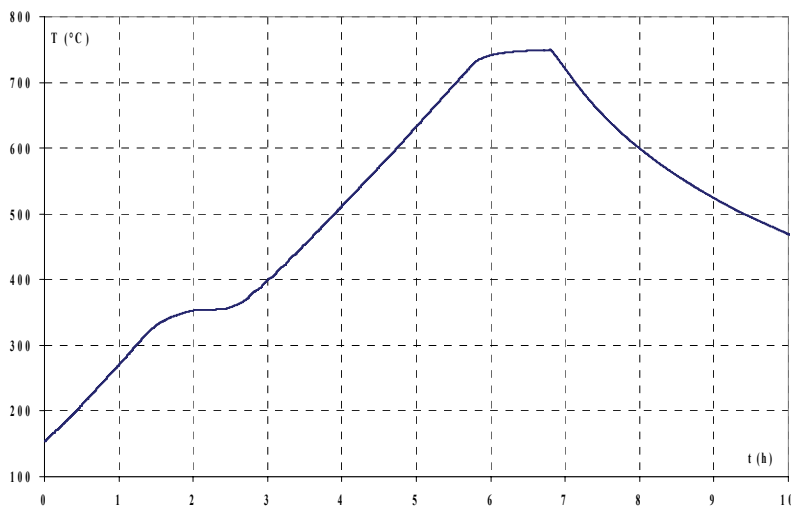


Figure IV-7: Profil thermique de carbonisation des aérogels AAC1 et AAC5

Il est possible de remarquer que conformément aux ATG de la figure IV-1, le matériau le plus réticulé (AAC1) conduit à la perte de masse la plus faible (tableau IV-4). Les deux aérogels organiques ont des teneurs massiques différentes en carbone, ce qui explique l'écart en terme de Δm_f . Toutefois, le rapport de la perte de masse finale par la perte de masse théorique ($(\Delta m_f)/(\Delta m_{th})$) reste constant pour ces deux

formulations. Les deux échantillons ont subi de fortes modifications au cours de la pyrolyse. On observe un gonflement des solides carbonés par rapport à leurs homologues organiques, avec de nombreux macropores visuellement observables (comme illustré en figure IV-8). Ces premières observations laissent penser qu'il y a eu une fusion du réseau lors de la pyrolyse avec un important dégagement gazeux au sein du polymère « fondu ».

Référence du précurseur organique	Vitesse de montée (°C/ min)	Durée et température du palier intermédiaire	Durée et température du palier final	Référence du matériau carboné	Δm_f (%) (± 5 %)	Δm_{th} (%) (± 1 %)
AAC1	2,0	1 heure à 350 °C	1 heure à 750 °C	AAC1P	65	40
AAC5	2,1	1 heure à 350 °C	1 heure à 750 °C	AAC5P	79	49

Tableau IV-4: Caractéristiques des cycles de pyrolyses des aérogels AAC1 et AAC5



Figure IV-8: Photographie de l'aérogel de carbone AAC5P

2.5. Analyses élémentaires des carbones élaborés

La composition massique en carbone (%C), oxygène (%O), azote (%N), hydrogène (%H) et étain (%Sn) a été mesurée au service central d'analyse de Vernaison sur deux des carbones élaborés (AAC5P et AAC19P5). Les valeurs mesurées pour ces matériaux carbonés sont comparées au tableau IV-5 avec les compositions élémentaires massiques des précurseurs organiques correspondants (AAC5 et AAC19).

	AAC5 (%) $\pm 1\%$	AAC5P (%) $\pm 1\%$	AAC19th* (%) $\pm 3\%$	AAC19P5 (%) $\pm 1\%$
%C	50,3	84,0	50,6	81,0
%O	42,6	9,3	42,3	11,4
%H	5,7	1,4	5,7	1,8
%N	1,1	2,7	1,2	2,7
%Sn	0,3	2,6	0,2	3,1

*: valeurs théoriques, détails des calculs III-2.1.2

Tableau IV-5: Compositions massiques des aérogels AAC5 et AAC19 avant et après pyrolyse

Il est possible de remarquer que la proportion massique en oxygène restante est relativement élevée (9,3 % pour AAC5P et 11,4 % pour AAC19P5) pour ces deux matériaux carbonés élaborés. A titre de comparaison, des fibres de cellulose carbonisées à 850 °C ont une proportion massique de 3,3 % [166] en oxygène (cf. I.4.3.1). La comparaison est cependant difficile car le précurseur utilisé ici est un acétate de cellulose et il manque l'analyse élémentaire du produit obtenu après pyrolyse de ce précurseur. En revanche, il est certain qu'il est nécessaire de monter à des températures supérieures à 950 °C pour obtenir des proportions moins élevées en oxygène. De même la proportion massique en azote n'est pas négligeable (2,7 %) ce qui confirme que la température finale de la pyrolyse n'est pas suffisante. En raison de limitations opérationnelles du four utilisé, il n'a pas été possible de monter à des températures supérieures à 950 °C.

La proportion massique d'étain augmente nettement au cours du procédé de carbonisation. A titre d'illustration, elle passe de 0,3 % pour l'aérogel organique AAC5 à 2,6 % pour son correspondant carboné AAC5P. En effet, l'étain dont la température de vaporisation est de 2602 °C reste piégé dans la structure au cours de la pyrolyse alors que la masse totale de l'échantillon diminue.

Caractérisations structurales

2.6. Etude du réseau solide

2.6.1. Texture par microscopie électronique

Les figures IV-9 correspondent à des clichés obtenus sur l'aérogel de carbone AAC5P. Il est possible de remarquer la présence de nombreux macropores. La forme des pores (cratères millimétriques) suggère qu'ils ont été créés suite à l'apparition de bulles de gaz au sein du réseau polymérique fondu. De tels résultats ont déjà été observés lors de la pyrolyse d'aérogels de polyuréthane [141].

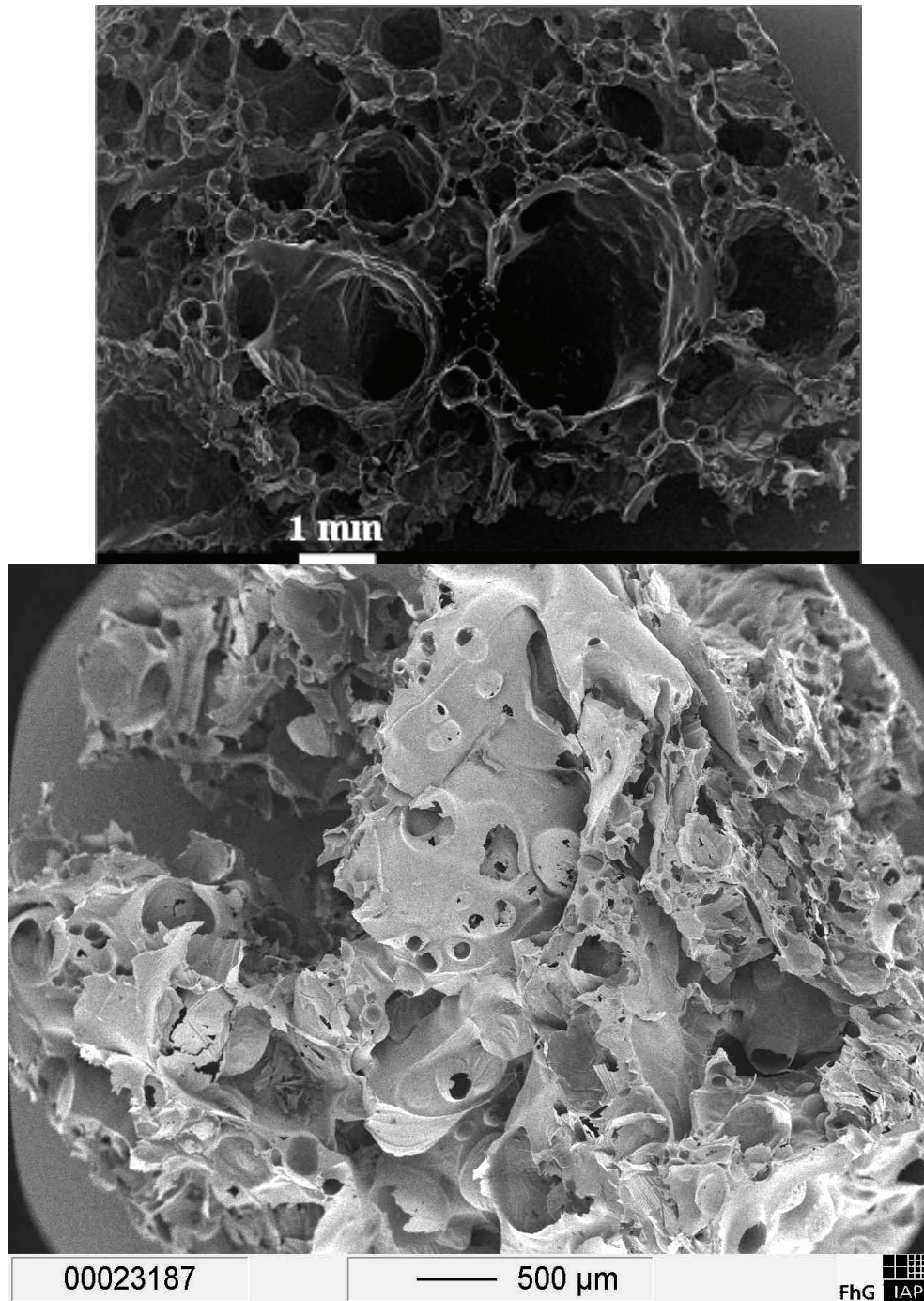


Figure IV-9 : Microscopie électronique à balayage du carbone AAC5P (faible grossissement)

Cependant, une structure beaucoup plus fine est apparue en augmentant le grossissement (Figure IV-10) qui fait apparaître des sphères élémentaires de quelques dizaines de nanomètres de diamètre au sein des parois des macropores.

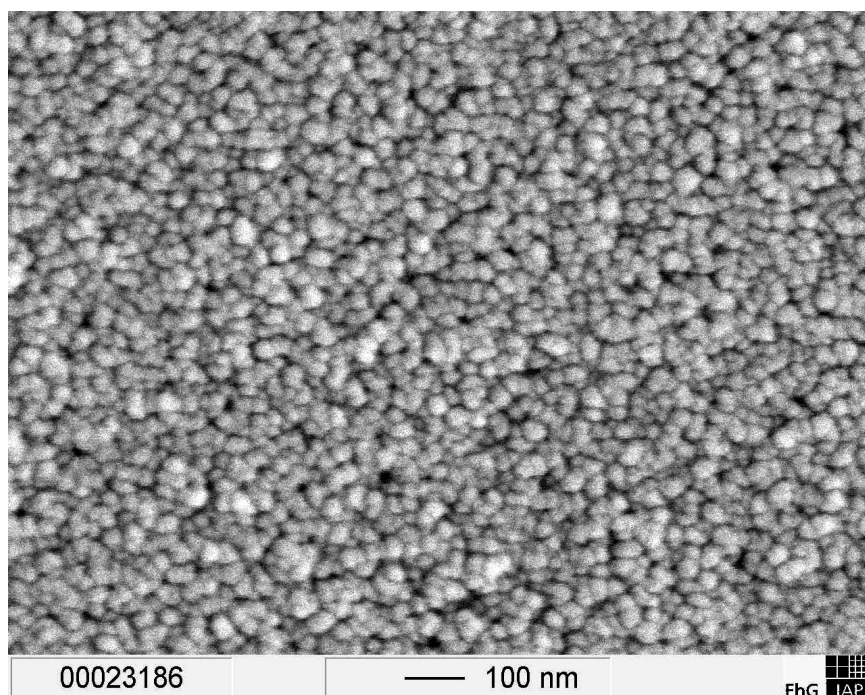


Figure IV-10: Microscopie électronique à balayage du carbone AAC5P (fort grossissement)

Des analyses par microscopie électronique à transmission (MET) ont été menées sur les échantillons AAC5P (Figure IV-11) et sur AAC1P (Figure IV-12) afin de mieux observer les particules élémentaires constituant le réseau solide. Les clichés ont été réalisés au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de l'Ecole des Mines de Paris par Michel Perrin.

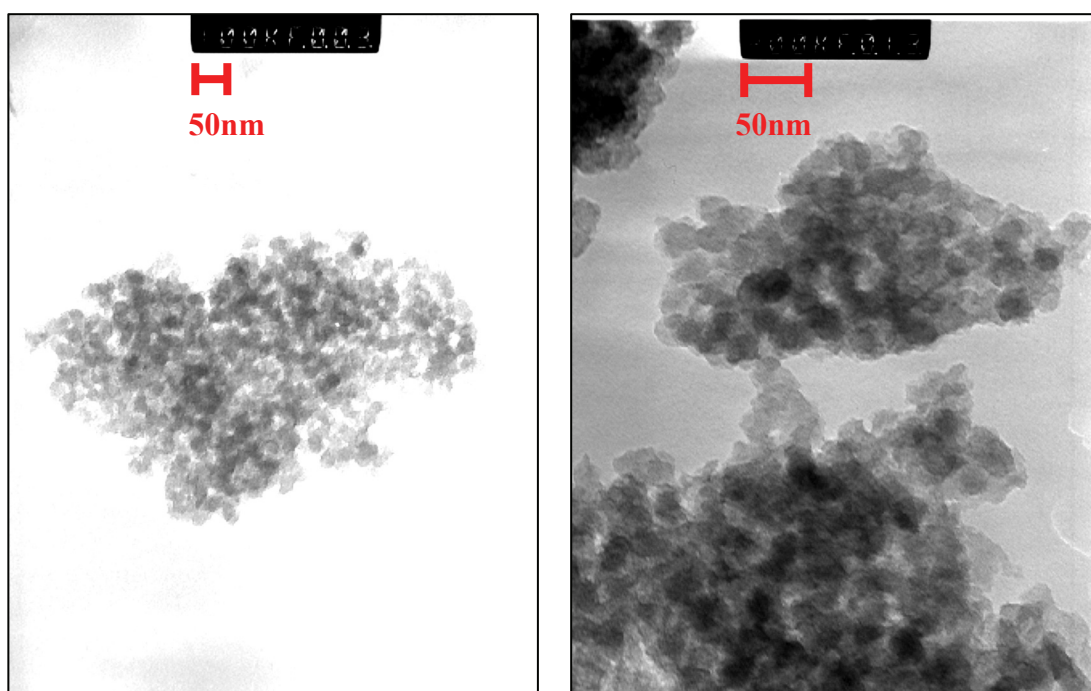


Figure IV-11: Microscopie électronique à transmission du carbone AAC5P

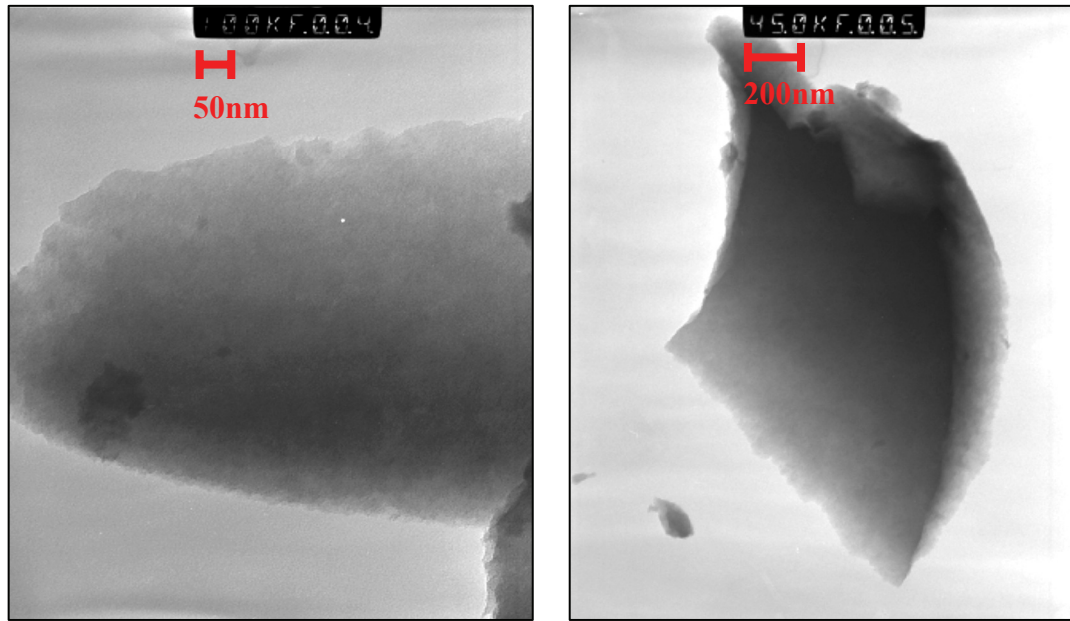


Figure IV-12: Microscopie électronique à transmission du carbone AAC1P

L'échantillon AAC5P semble constitué de particules presque sphériques de diamètre caractéristique compris entre 15 et 30 nanomètres. En revanche, le réseau solide de l'échantillon AAC1P semble beaucoup plus massif. Aucune structuration fine, ni porosité n'ont été observées sur l'échantillon prélevé sur ce carbone à cette échelle.

2.6.2. Surfaces spécifiques

Les valeurs des surfaces spécifiques des carbones élaborés sont résumées dans le tableau IV-6. Il n'a pas été possible de caractériser l'échantillon AAC1P par adsorption d'azote. Il est probable que ce carbone n'est pas poreux (au vu de la figure IV-12) ou que sa porosité soit fermée et empêche l'azote de pénétrer dans la structure. D'autre part, le monolithe de carbone AAC19P4 a été broyé au mortier afin de faire disparaître une grande partie de la macroporosité liée au bullage. La poudre correspondante est notée AAC19P4_{broyé} et a également fait l'objet d'une caractérisation par adsorption d'azote. Les carbones du tableau IV-6 présentent tous des surfaces spécifiques élevées (supérieures à 400 m²/g), plus grandes que celles des aérogels organiques (avant pyrolyse). Les 5 carbones issus de la pyrolyse de AAC19 ont une structuration relativement similaire (S_{BET} très proches). Ainsi, les différents profils thermiques de pyrolyse employés pour la carbonisation de AAC19 semblent amener à une structuration identique du squelette carboné.

Il est également possible de constater que le broyage du monolithe AAC19P4 n'entraîne pas d'altération importante de sa nanostructure solide. Ce résultat confirme logiquement que la surface développée par les carbones est issue des particules de dimensions nanométriques constitutives du réseau solide et n'est pas affectée par les macropores.

Référence du matériau carboné	Formulations des précurseurs organiques			Propriété du squelette carboné S_{BET} (m ² /g) ±5%
	DPn	% AC ±5%	AC/I ±5%	
AAC5P	190	10	9	429
AAC19P1	115	5	11	605
AAC19P2	115	5	11	598
AAC19P3	115	5	11	592
AAC19P4	115	5	11	577
AAC19P4 _{broyé}	115	5	11	560

Tableau IV-6: Surfaces spécifiques des carbones élaborés

2.7. Etude du réseau poreux

2.7.1. Caractéristiques

Les matériaux carbonés élaborés ont également fait l'objet de caractérisations du réseau poreux par diverses méthodes. L'ensemble des résultats structuraux obtenus est récapitulé au tableau IV-7.

Référence du matériau carboné	Formulations des précurseurs organiques			Résultats de caractérisation du réseau poreux des carbones élaborés						
	DPn	% AC ±5%	AC/I ±5%	ρ_b (g/cm ³) ± 10%	V_{SP} (cm ³ /g) ± 10%	V_{Hg} (cm ³ /g) ± 5%	% V_{Hg} (%) ± 5%	V_{meso} (cm ³ /g) ± 5%	V_{micro} (cm ³ /g) ± 5%	% V_{macro} (%) ± 15%
AAC1P	190	10	1	0,230	3,85	3,10	81	*	*	*
AAC5P	190	10	9	0,160	5,75	*	*	0,43	0,20	89
AAC19P1	115	5	11	*	*	*	*	0,26	0,17	*
AAC19P2	115	5	11	*	*	*	*	0,25	0,16	*
AAC19P3	115	5	11	0,127	7,38	6,47	88	0,26	0,16	94
AAC19P4	115	5	11	0,130	7,19	6,90	96	0,31	0,14	94
AAC19P4 _{broyé}	115	5	11	*	*	*	*	0,29	0,14	*

*: en raison des faibles quantités élaborées, l'analyse n'a pas été possible

Tableau IV-7: Caractéristiques du réseau poreux des carbones élaborés

ρ_b (g/cm³): densité apparente mesurée par pycnométrie au mercure.

V_{SP} (cm³/g): volume spécifique poreux total par pycnométrie (calculé selon l'équation I-1 avec $\rho_s = 2,01$ g/cm³ [207]).

V_{Hg} (cm³/g): volume poreux mesuré par porosimétrie mercure à 200 MPa.

% V_{Hg} (%): fraction du volume poreux total caractérisée par la porosimétrie mercure.

V_{meso} (cm³/g): volume poreux calculé par traitement des données de l'adsorption d'azote à l'aide du modèle BJH (représentatif du volume poreux des mésopores cf. Annexe A2.2.3).

V_{micro} (cm³/g): volume poreux calculé par traitement des données de l'adsorption d'azote à l'aide du modèle de Dubinin- Radushkevich [12] (représentatif du volume poreux des micropores cf. Annexe A2.2.4).

% V_{macro} (%): fraction du volume poreux total attribuée aux macropores, calculé avec l'équation IV-1:

$$\%V_{macro} = 100 \cdot \frac{V_{SP} - (V_{meso} + V_{micro})}{V_{SP}} \quad \text{Equation IV-1}$$

La densité du squelette solide des carbones n'a pas pu être mesurée par pycnométrie hélium en raison des faibles quantités élaborées. Une valeur standard mesurée sur les aérogels de carbone RF [207] a été utilisée pour le calcul des volumes spécifiques poreux (V_{SP}). Il est certain que l'utilisation de cette valeur entraîne une erreur systématique en valeur absolue car les matériaux carbonés élaborés dans le cadre de la thèse ont une teneur massique en carbone (de l'ordre de 85 %) inférieure à celle des aérogels de carbone de type RF (voisine de 98 % [146]).

Les carbones élaborés ont des densités inférieures à 0,23 g/cm³ avec des fractions de macropores (% V_{macro}), estimées pour 3 d'entre eux, relativement importantes (i.e. supérieures à 89 %). Cependant, il est probable que l'essentiel de cette macroporosité correspond aux volumes des « bulles » formées lors de la pyrolyse. D'autre part, les micropores des matériaux sont à l'origine des surfaces spécifiques élevées mesurées.

2.7.2. Evolution de la structure poreuse au cours de la carbonisation

Il s'agit dans cette partie de comparer la structure poreuse des aérogels organiques avec celle de leurs homologues carbonés obtenus après pyrolyse, afin d'évaluer l'impact du procédé de carbonisation sur les propriétés poreuses. La comparaison est menée ici à l'aide de données issues d'analyses par porosimétrie mercure. Le tableau IV-8 récapitule les données utilisées pour cette comparaison.

Référence	Réseau poreux du matériau organique						Référence	Réseau poreux du carbone		
	DP _n	% AC ±5%	AC/I ±5%	ρ_b (g/cm ³) ± 10%	V_{SP} (cm ³ /g) ± 10%	V_{Hg} (cm ³ /g) ± 5%		ρ_b (g/cm ³) ± 10%	V_{SP} (cm ³ /g) ± 10%	V_{Hg} (cm ³ /g) ± 5%
AAC1	190	10	1	0,762	0,60	0,52	AAC1P	0,230	3,85	3,10
AAC19	115	5	11	0,245	3,37	3,39	AAC19P3	0,127	7,38	6,47

Tableau IV-8: Comparaison du réseau poreux des aérogels organiques et de leurs homologues carbonés

Il est possible de constater que pour ces deux formulations organiques qui ont des paramètres chimiques bien distincts, l'évolution de la structure poreuse est similaire. En effet, la carbonisation s'accompagne d'une chute notable de la densité du matériau associée à une nette augmentation du volume poreux spécifique. La formulation réticulée subissant les plus importantes modifications.

Le comportement des matériaux au cours de la compression isostatique au mercure, est représenté sur les figures IV-13a et IV-14a. Comme nous l'avons déjà présenté, les aérogels organiques subissent une compression irréversible de la structure sans intrusion de mercure (cf. III.3.2.2). Les données peuvent donc être analysées à partir du modèle non intrusif (cf. Equation I-6) qui permet entre autres de relier la taille des pores à la variation de volume.

En revanche, les matériaux carbonés (AAC1P et AAC19P3) subissent l'intrusion du mercure lors de la compression. De plus, le mercure reste piégé dans la structure même lors du retour à pression atmosphérique (ce qui est confirmé par la pesée des échantillons). L'analyse des données est donc réalisée à l'aide de l'équation de Washburn (cf. Equation I-5) qui relie également la taille des pores à la variation de volume mesurée.

Il est possible de remarquer sur les figures IV-13b et IV-14b que les tailles des pores associées aux volumes poreux sont très différentes entre l'aérogel organique et son homologue carboné. En effet, les matériaux organiques sont essentiellement mésoporeux alors que les deux carbones correspondants sont essentiellement macroporeux. A titre d'illustration, pour les carbones AAC1P et AAC19P3, 80 % du volume poreux est associé à des pores de diamètre supérieur à 10 μm .

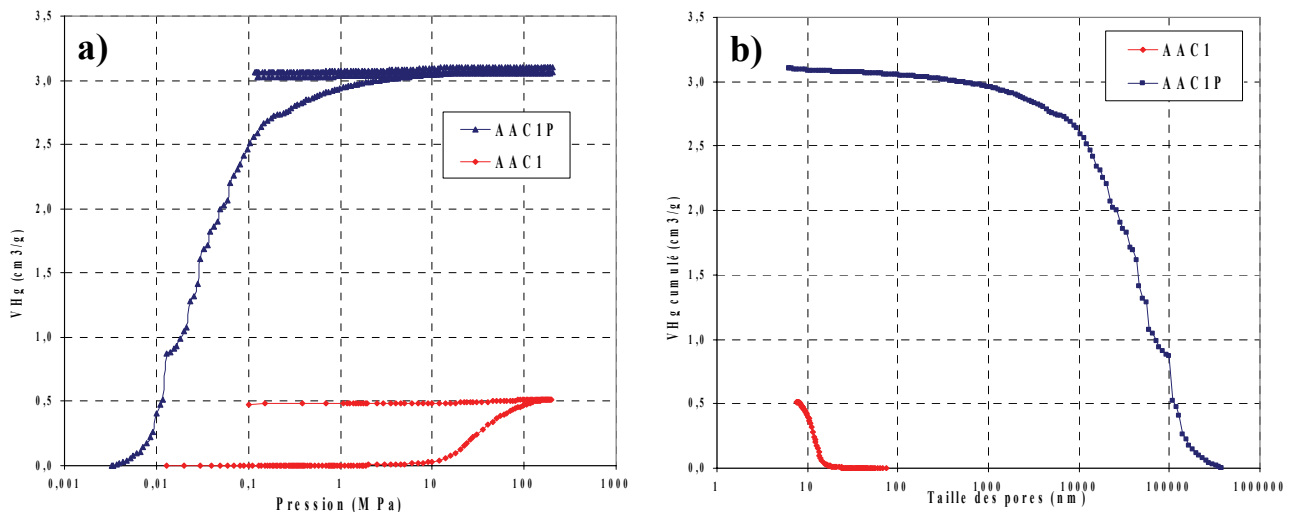


Figure IV-13: Comparaison de la porosité de AAC1 et AAC1P par porosimétrie mercure

a) Volume poreux en fonction de la pression isostatique de mercure b) Volume poreux en fonction de la taille des pores

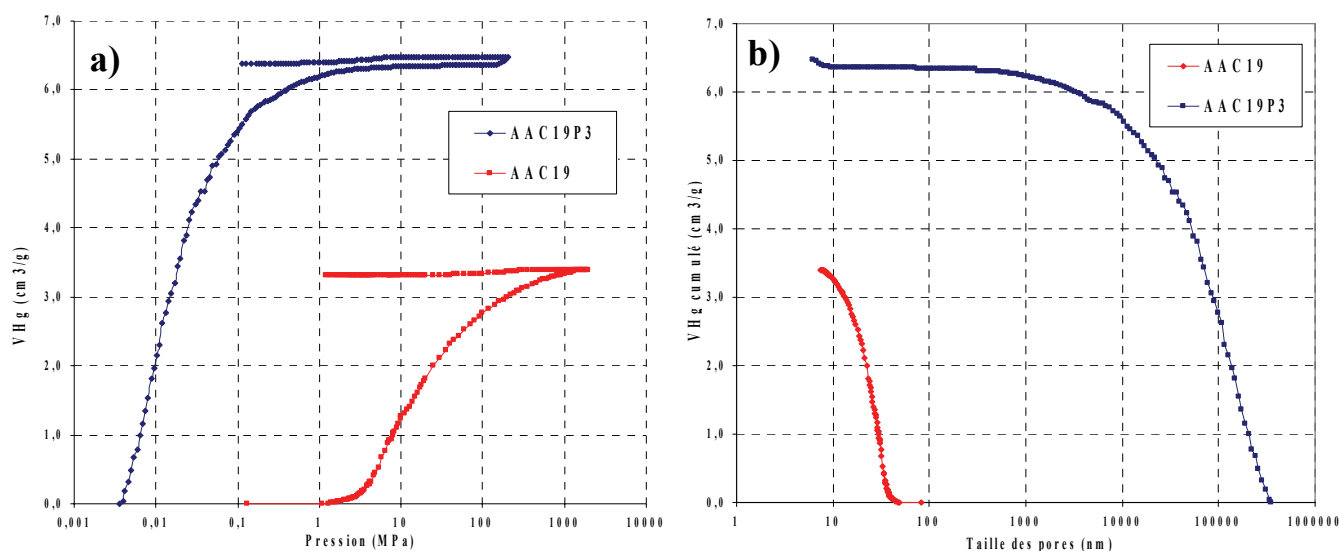


Figure IV-14: Comparaison de la porosité de AAC19 et AAC19P3 par porosimétrie mercure

a) Volume poreux en fonction de la pression isostatique de mercure b) Volume poreux en fonction de la taille des pores

Les analyses du réseau poreux par porosimétrie mercure sont en accord avec les fractions volumiques macroporeuses estimées par adsorption d'azote à partir des volumes mésoporeux, microporeux et du volume poreux spécifique ($\%V_{\text{macro}}$ supérieur à 89 % au tableau IV-7).

En conclusion, les carbones élaborés sont essentiellement macroporeux quelle que soit la formulation de l'aérogel élaboré (i.e. très réticulé comme AAC1 ou peu réticulé comme AAC19). Le passage d'un réseau mésoporeux pour l'aérogel organique à un réseau macroporeux pour le matériaux carboné résultant, s'explique certainement par une fusion partielle du polymère réticulé (comme cela a été mis en évidence à partir des analyses ATD en figure IV-3) qui intervient au cours de la dégradation thermique. En conséquence, il est probable que les produits gazeux issus de la décomposition du polymère, s'échappent du réseau fondu sous forme de bulles en créant de nombreux « trous » macroporeux (comme illustré sur la figure IV-9).

Cependant, lorsque le matériau carboné « brut » est broyé au mortier, on élimine l'essentiel de ce volume macroporeux, tout en conservant la nanostructure, c'est-à-dire la surface spécifique, les mésopores et les micropores (comme illustré au tableau IV-7 en comparant AAC19P4 et AAC19P4_{broyé}).

2.7.3. Influence du profil thermique sur le réseau poreux

AAC19P3 et AAC19P4 ont été élaborés après pyrolyse du même précurseur organique (AAC19) à une même température finale. Cependant, les profils thermiques utilisés pour leur carbonisation sont différents, ils sont résumés au tableau IV-9 ci dessous:

Référence du précurseur organique	Vitesse de montée (°C/min)	Durée et température du palier intermédiaire	Durée et température du palier final	Référence du matériau carboné résultant	Δm_f (%) (± 5 %)	Δm_{th} (%) (± 1 %)
AAC19	4,6	aucun	30 minutes à 810 °C	AAC19P3	83	49
AAC19	2,0	2 heures à 340 °C	2 heures à 810 °C	AAC19P4	81	49

Tableau IV-9: Caractéristiques des cycles de pyrolyses de AAC19P3 et AAC19P4

Ainsi, AAC19P3 a été préparé selon le profil de carbonisation le plus rapide utilisé expérimentalement (la fin du palier final débutant seulement trois heures après le début de la chauffe), alors que AAC19P4 résulte d'une pyrolyse lente avec deux paliers prolongés (la fin du palier final a lieu après neuf heures de pyrolyse). Les données de caractérisation du réseau poreux de ces deux carbones sont rappelées au tableau IV-10.

Il est possible de constater que les deux matériaux carbonés ont la même densité et présentent des propriétés poreuses (V_{Hg} , V_{meso} , V_{micro} et $\%V_{macro}$) très similaires (Tableau IV-10).

Référence du matériau carboné	Formulations des précurseurs organiques			Résultats de caractérisation du réseau poreux des carbones élaborés					
	DPn	% AC $\pm 5\%$	AC/I $\pm 5\%$	ρ_b (g/cm ³) $\pm 10\%$	V_{SP} (cm ³ /g) $\pm 10\%$	V_{Hg} (cm ³ /g) $\pm 5\%$	V_{meso} (cm ³ /g) $\pm 5\%$	V_{micro} (cm ³ /g) $\pm 5\%$	$\%V_{macro}$ (%) $\pm 15\%$
AAC19P3	115	5	11	0,127	7,38	6,47	0,26	0,16	94
AAC19P4	115	5	11	0,130	7,19	6,90	0,31	0,14	94

Tableau IV-10: Résultats des analyses du réseau poreux des carbones AAC19P3 et AAC19P4

Les réseaux poreux des deux matériaux sont essentiellement macroporeux (cf. Figure IV-15). La porosimétrie mercure fait apparaître de légères différences de répartition du volume poreux (les écarts pouvant être liés à la précision des mesures dans la zone des faibles compressions). Ainsi, la taille moyenne des pores de AAC19P3 est supérieure à celle des pores de AAC19P4.

Il est difficile d'établir ici une influence nette du profil de pyrolyse sur le réseau poreux dans le cadre des conditions opératoires utilisées. AAC19P3 et AAC19P4 présentent une répartition équivalente en micropores, mésopores et macropores. La taille moyenne des macropores apparaît cependant légèrement différente. Cette dernière étant certainement directement reliée aux phénomènes de fusion et bullage intervenant lors de la dégradation thermique du polymère organique, et qui sont difficilement contrôlables.

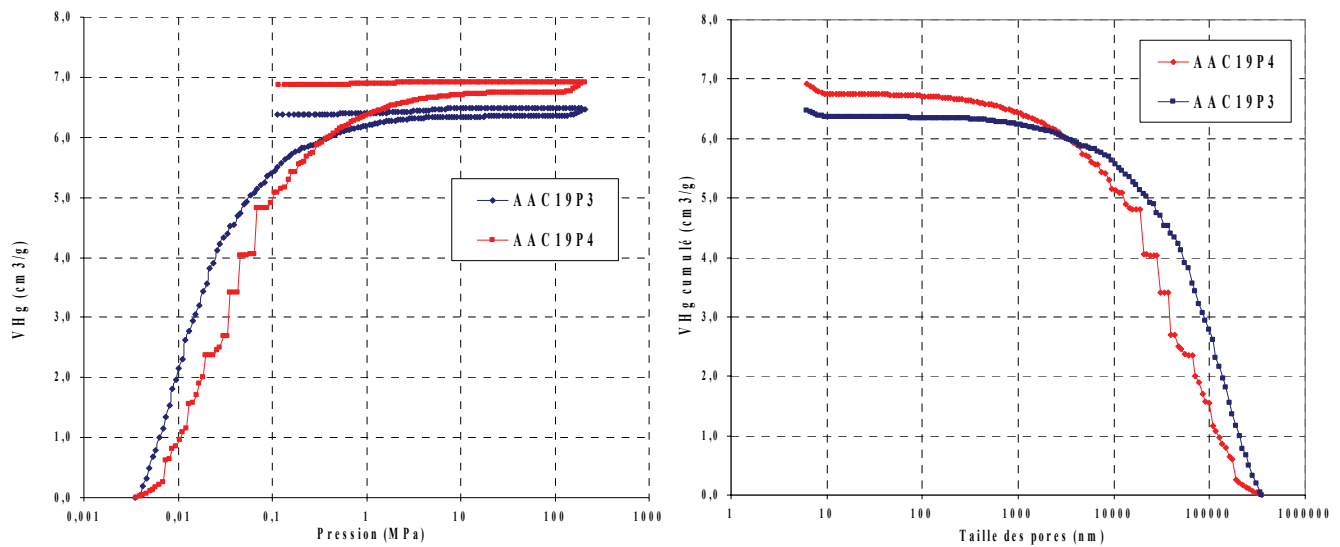


Figure IV-15: Comparaison de la porosité de AAC19P3 et AAC19P4 par porosimétrie mercure

IV-3. Caractérisations électrochimiques

3.1. Evaluation des carbones élaborés pour piles primaires Li/SOCl₂

3.1.1. Principe de fonctionnement des piles Li/SOCl₂

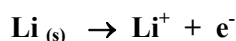
✓ Généralités

Les piles lithium - chlorure de thionyle (Li/SOCl₂) sont les systèmes électrochimiques ayant actuellement les plus hautes densités d'énergies massiques et volumiques à température ambiante [208]. Elles appartiennent à la catégorie des piles à cathode liquide. Leur particularité repose sur le fait que le composé actif utilisé à la cathode est un liquide qui joue en même temps le rôle de solvant de l'électrolyte. Cette particularité conduit lors de la réalisation de la pile, et plus précisément lors de l'introduction de la solution électrolytique, à un premier état de court-circuit interne puisque ce composé actif se retrouve en contact direct avec la matière active de l'anode: le lithium, très réducteur. Ce court-circuit n'est cependant pas de longue durée puisque la réaction spontanée entre le lithium et le chlorure de thionyle conduit à la formation d'une couche constituée principalement de chlorure de lithium, qui est suffisamment isolante pour séparer alors le milieu liquide cathodique de l'anode, empêchant une progression rapide de l'autodécharge résultant de ce court-circuit interne (perte de capacité de la pile). Cette couche de passivation étant tout de même perméable aux ions lithium formés. Le chlorure de thionyle est liquide entre - 105 °C et + 75 °C, ce qui rend la pile utilisable dans une large gamme de températures.

✓ Réactions électrochimiques et potentiel thermodynamique

Les réactions électrochimiques qui se produisent dans cette pile conduisent à une réaction entre le lithium métallique (Li) et le chlorure de thionyle (SOCl₂) pour former du soufre (S), du dioxyde de soufre (SO₂) et du chlorure de lithium (LiCl). L'électrode de lithium métallique est constituée d'un collecteur, qui peut être du nickel ou de l'acier inoxydable, sur lequel le lithium est plaqué. Lors de la décharge, le lithium est oxydé progressivement et les ions lithium formés passent en solution. À l'électrode positive, constituée d'un collecteur comportant une composition carbonée poreuse, les ions chlore issus de la réaction de réduction forment, avec les ions lithium de la solution, du chlorure de lithium insoluble dans le chlorure de thionyle. Celui-ci se dépose dans la porosité de cette électrode. Le soufre est d'abord soluble dans l'électrolyte, il ne précipite qu'en fin de décharge pour des concentrations élevées. En revanche, le dioxyde de soufre formé est soluble dans le chlorure de thionyle.

À l'anode se produit l'oxydation du lithium:



À la cathode, la réaction de réduction du chlorure de thionyle est la suivante:



La réaction globale de décharge de la pile est obtenue en combinant les deux réactions électrochimiques précédentes, ce qui conduit à:



Le potentiel thermodynamique de cette pile peut être calculé en utilisant la variation d'enthalpie libre due à la réaction globale de décharge. Celle-ci est exprimée ci-dessous :

$$\Delta G = 4\Delta G_f(\text{LiCl}_{(s)}) + \Delta G_f(\text{SO}_{2(g)}) + \Delta G_f(\text{S}_{(s)}) - 2\Delta G_f(\text{SOCl}_2) - 4 \Delta G_f(\text{Li}_{(s)})$$

L'enthalpie libre de formation du lithium à l'état métallique est nulle (état standard du matériau), de même pour le soufre. Par contre les enthalpies libres de formation à 25 °C du chlorure de thionyle, du dioxyde de soufre (à l'état gazeux) et du chlorure de lithium, sont respectivement de - 216,4 de - 300,1 et de - 384,4 kJ/mol. En utilisant l'équation reliant les enthalpies libres au potentiel thermodynamique ($\Delta G = -nFE$), il est possible de calculer (avec $n = 4$ et $F = 96500 \text{ C/mol}$) la tension thermodynamique de la pile qui est de 3,64 V.

Les différents éléments intervenant au sein d'une pile lithium – chlorure de thionyle sont résumés à la figure IV-16. Il convient de préciser que plusieurs processus chimiques influencent directement les performances de la pile, notamment:

- La formation de la couche de passivation sur le lithium. La présence d'une couche de passivation trop épaisse introduit une résistance en série élevée qui, lors de la mise en service de la pile conduit à un effondrement de la tension (effet retard).
- Le remplissage progressif du carbone poreux par le précipité de chlorure de lithium. Au fur et à mesure que l'oxydant est consommé par la réaction, LiCl se dépose dans les pores du carbone. Le volume poreux et la taille des pores du carbone jouent un rôle primordial sur les temps de décharge et la capacité massique de la pile.

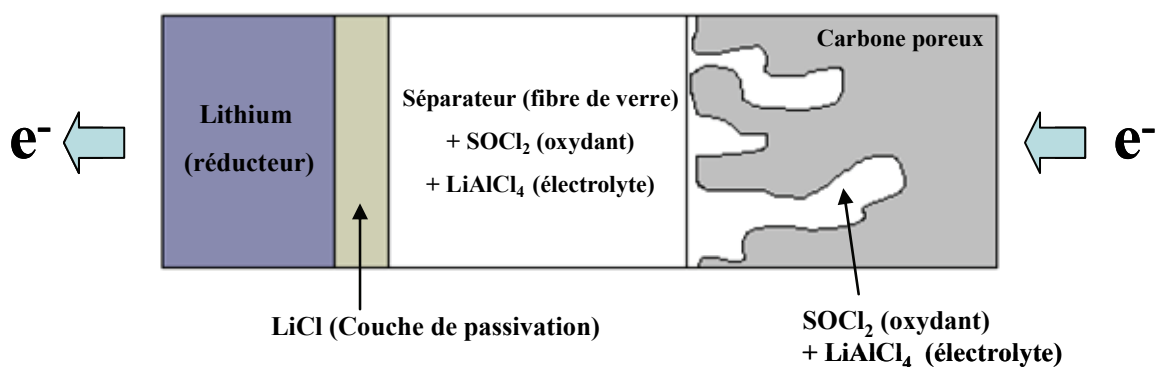


Figure IV-16: Schématisation d'une pile Li/SOCl_2

3.1.2. Elaboration de piles boutons au lithium de type Li/SOCl_2

Une partie des carbones poreux élaborés dans le cadre de ce travail de thèse a été évaluée en piles boutons. L'élaboration de ces piles boutons et les caractérisations électrochimiques en décharge ont été réalisées par Bernard Simon du Centre de recherche de la SAFT à Bordeaux. Le protocole d'élaboration des piles boutons est le suivant :

- Une masse de carbone préalablement broyé au mortier est mélangée avec une quantité de téflon (représentant 10 % de la masse de carbone utilisé). Le rôle du polymère est d'améliorer la cohésion mécanique des particules de carbone entre elles afin d'obtenir une pâte homogène que l'on peut facilement mettre en forme.
- La « pâte » de carbone est mise sous la forme d'un disque (approximativement 12 mm de diamètre et 0,25 mm d'épaisseur) ce qui correspond à une masse d'environ 20 mg.
- Le disque de carbone est positionné sur un collecteur de courant représentant le pôle positif de la pile. Le lithium est déposé sur un disque en inox en contact avec le pôle négatif de la pile. Un séparateur en fibre de verre est ajouté pour éviter de mettre en contact les deux pôles de la pile.
- La pile est ensuite remplie de chlorure de thionyle, qui joue le rôle de cathode liquide mais également de solvant pour l'électrolyte. Un sel ionique de LiAlCl_4 à 1,35 M est dissout dans ce solvant. Les ions Li^+ et AlCl_4^- en solution organique constituent donc l'électrolyte.

La figure IV-17 récapitule le positionnement des différents éléments au sein des piles boutons élaborés.

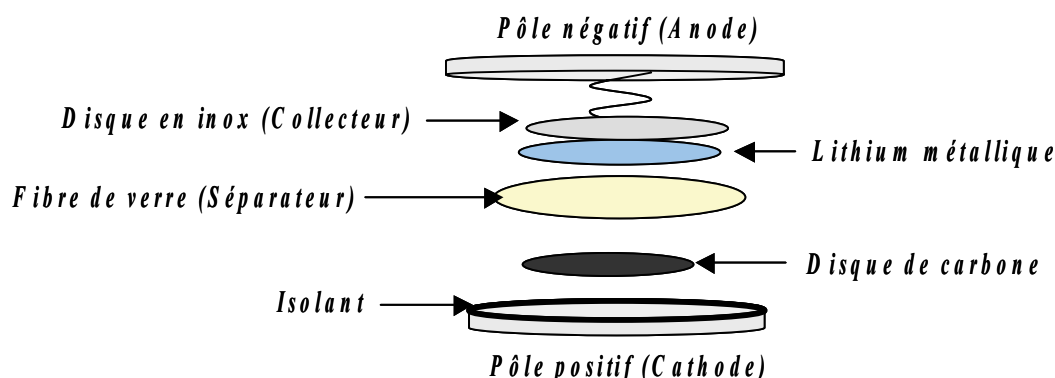


Figure IV-17: Schématisation de l'assemblage des différents éléments des piles boutons élaborés

3.1.3. Mesures de la capacité spécifique des carbones élaborés

Pour les tests de décharge, la matière active (Li et SOCl_2) est en excès, et on évalue la quantité d'électricité débitée par la pile avant que la tension ne chute. Il apparaît que dès que les pores du carbone sont remplis, la réaction électrochimique est stoppée, ce qui se traduit par une chute de la tension aux bornes de la pile. Le remplissage du carbone poreux par le précipité est schématisé sur la figure IV-18.

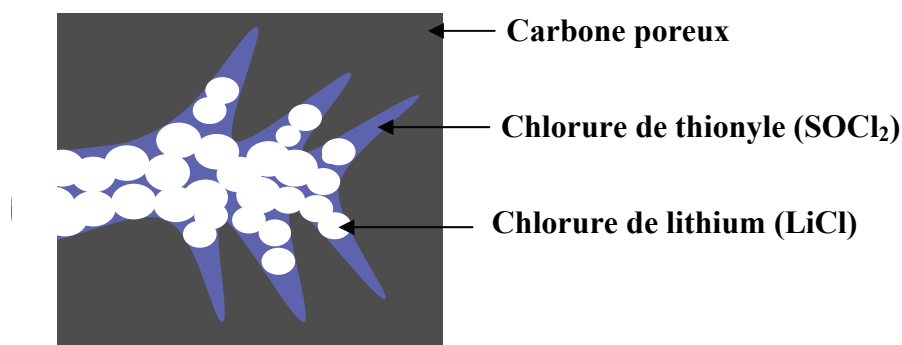


Figure IV-18: Remplissage du carbone poreux par le précipité de chlorure de lithium

Les piles sont testées en décharge à un courant constant $I = 0,100$ mA sur un potentiostat galvanostat. Cinq piles boutons ont été élaborées à partir des carbones élaborés dans le cadre de la thèse. L'évolution de la tension des piles boutons en fonction de la capacité massique est représentée pour les cinq piles sur la figure IV-19. Ces capacités massiques correspondent à la quantité d'électricité débitée par la pile (mAh) divisée par la masse du disque de carbone (carbone + téflon) utilisée. Elles permettent donc d'établir des comparaisons sur les performances des différents carbones testés.

Comme illustré sur la figure IV-20, la capacité massique du carbone de référence utilisé par la SAFT est au moins trois fois supérieure à celle des carbones élaborés, pour une tension de blocage fixée à 3,3 V. Ces différences en terme de décharge sont liées aux différences de structure poreuse des matériaux (comme mis en évidence au tableau IV-11). En effet, les carbones de référence (avec 10 % en masse de téflon) pour cette application ont un diamètre moyen de pores de 70 nanomètres, associé à un volume poreux important de $2,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. En revanche, les carbones AAC5P et AAC19P (broyés avec 10 % en masse de téflon) sont beaucoup moins poreux (V_{Hg} inférieurs à $1 \text{ cm}^3/\text{g}$) et les tailles moyennes des pores sont beaucoup plus importantes (il est cependant possible de constater qu'à volume poreux équivalent, la capacité est augmentée lorsque la taille moyenne des pores passe de 1000 nm (AAC5P) à 330 nm (AAC19P4)). Ces différences expliquent les mauvaises performances en décharge et le blocage prématuré de la réaction électrochimique par le remplissage rapide des pores par le précipité de LiCl. Les carbones élaborés ne sont donc pas dans la bonne gamme poreuse pour permettre une utilisation en pile lithium de type Li/ SOCl_2 .

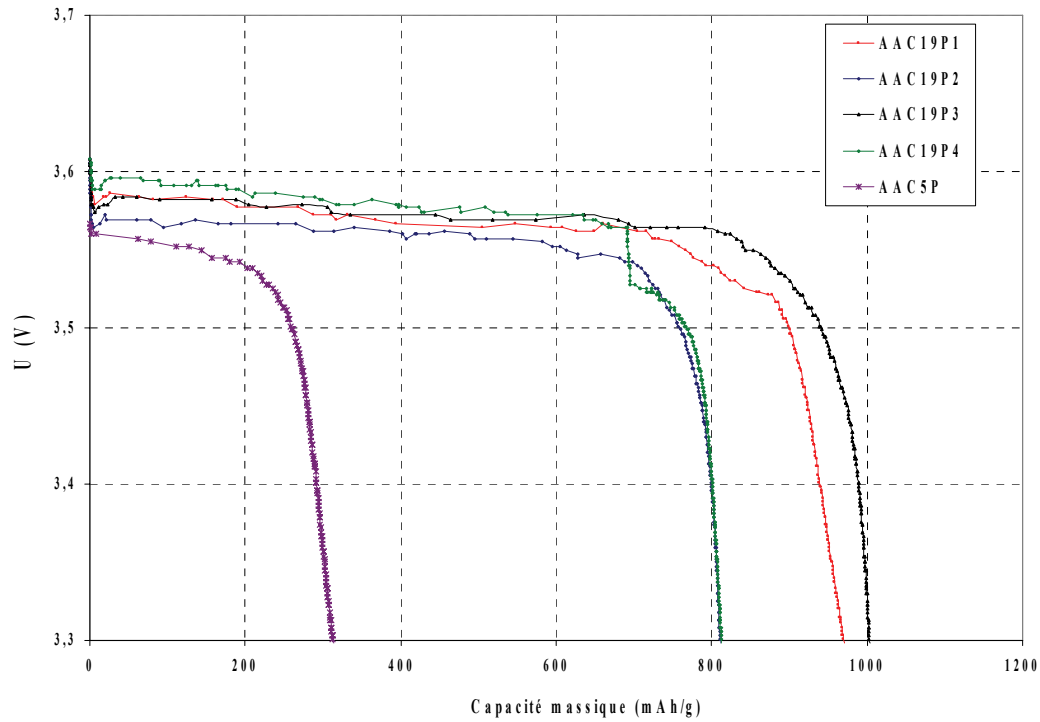


Figure IV-19: Capacités massiques des piles boutons à base des carbones élaborés.

Référence du carbone	ρ_b (g/cm ³) ± 10%	V_{Hg} (cm ³ /g) ± 5%	S_{BET} (m ² /g) ± 5%	Taille moyenne des pores (nm)	Capacité massique (mAh/g) (tension de blocage = 3,3V)
SAFT (noir de carbone, 10 % téflon)	0,30	2,60	50	70	2940
AAC5P (broyé, 10 % téflon)	0,60	0,80	310	1000	313
AAC19P4 (broyé, 10 % téflon)	0,54	0,71	368	330	812

Tableau IV-11: Caractéristiques des carbones (avec 10 % de téflon) évaluées en pile Li/SOCl₂

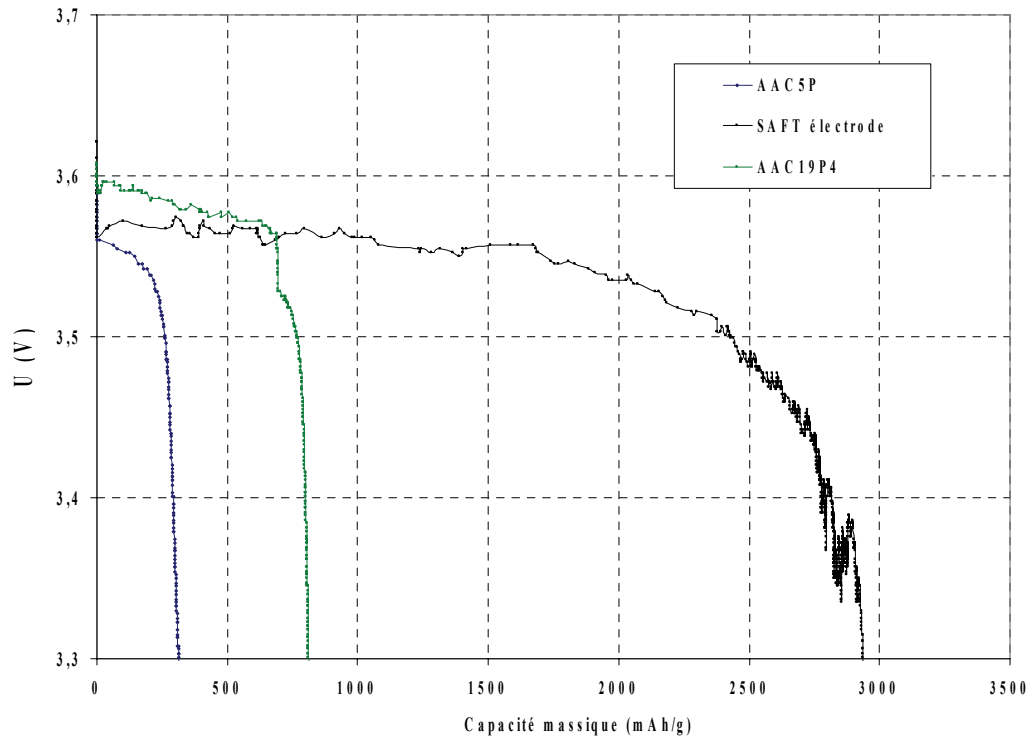
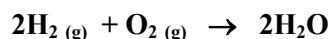


Figure IV-20: Comparaison des capacités massiques des piles boutons à base des carbones élaborés avec une référence utilisée par la SAFT (à base d'un noir de carbone).

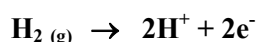
3.2. Evaluation des carbones élaborés pour piles à combustible de type PEM

3.2.1. Principe de fonctionnement des piles à combustible de type PEM

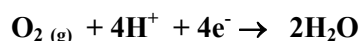
Les piles à combustible permettent une transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique. Dans le cas de la pile hydrogène/oxygène, la réaction chimique globale, associée à cette transformation, est la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène, selon l'équation :



L'oxydation électrochimique de l'hydrogène est réalisée à une anode d'un matériau catalytique conducteur (à base de platine dispersé sur charbon actif, par exemple), constituant le pôle négatif de la pile, dont le bilan dans un électrolyte acide est:



Tandis que la réduction électrochimique de l'oxygène se produit à une cathode catalytique (contenant également du platine dispersé), constituant le pôle positif de la pile, dont le bilan en électrolyte acide est :



Les deux compartiments anodique et cathodique sont séparés par un conducteur ionique, l'électrolyte, et/ou une membrane empêchant les réactifs de se mélanger et les électrons de traverser le cœur de la pile.

Les piles à combustible de type PEM possèdent un électrolyte sous la forme de membrane polymérique présentant dans sa structure des groupements acides échangeurs de protons (d'où leur nom de *Proton Exchange Membrane: PEM*). Généralement SO_3H ou COOH , permettent le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Comme tout électrolyte de pile à combustible, celui-ci doit présenter une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électronique. De plus, la membrane a également un rôle de support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces. L'épaisseur de la membrane polymère échangeuse d'ions, généralement comprise entre 50 et 150 μm , résulte d'un compromis entre ces divers paramètres: les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméation des gaz, les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication.

3.2.2. Elaboration de cathodes de piles à combustible de type PEM

Les électrodes des piles à combustible de type PEM ont une triple fonction :

- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz
- Permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit grâce à la présence de polymère ionique
- Evacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et redistribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques.

L'oxydation de l'hydrogène à l'anode de la pile est une réaction extrêmement rapide qui est contrôlée par le transport de l'hydrogène vers les sites catalytiques (limitations diffusionnelles). L'évaluation de l'activité catalytique des carbones platinés élaborés porte sur la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène à la cathode de la pile, car cette dernière réaction est plus limitante. Ainsi, le carbone AAC5P a fait l'objet d'une évaluation en tant que support de catalyseur (platine) pour une utilisation en tant que cathode de pile à combustible (PEM).

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie a été obtenu par Elodie Guilminot sous la direction de Marian Chatenet du Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces à Grenoble (LEPMI).

L'élaboration d'une cathode à partir du carbone « brut » AAC5P comporte plusieurs étapes:

- Le broyage et l'activation physique du carbone (sous un flux de CO_2 à 800 ou 900 °C). Cette étape a pour objectif de mettre en forme le carbone en augmentant notamment sa microporosité et permet de nettoyer sa surface pour l'étape suivante.
- Le dépôt de platine sur le carbone est réalisé par une réduction par voie électrochimique d'un sel de platine (à base de H_2PtCl_6) préalablement imprégné sur le carbone [209] ou par une réduction chimique (réduction du sel par NaBH_4) [210].
- Une couche active est préparée à partir de la poudre de carbone platiné mélangée à du Nafion™, à de l'eau et à de l'isopropanol. Celle-ci est déposée pour les caractérisations électrochimiques sur un support à base de carbone vitreux.
- La caractérisation de la surface active du platine sur le carbone est menée à l'aide de deux sondes chimiques qui s'adsorbent sur le platine (monoxyde de carbone et hydrogène) [209,210].

La figure IV-21 représente le carbone AAC5P platiné (noté AAC5P/Pt). Il est possible de distinguer à fort grossissement des franges de diffractions correspondant au platine déposé sur le carbone.

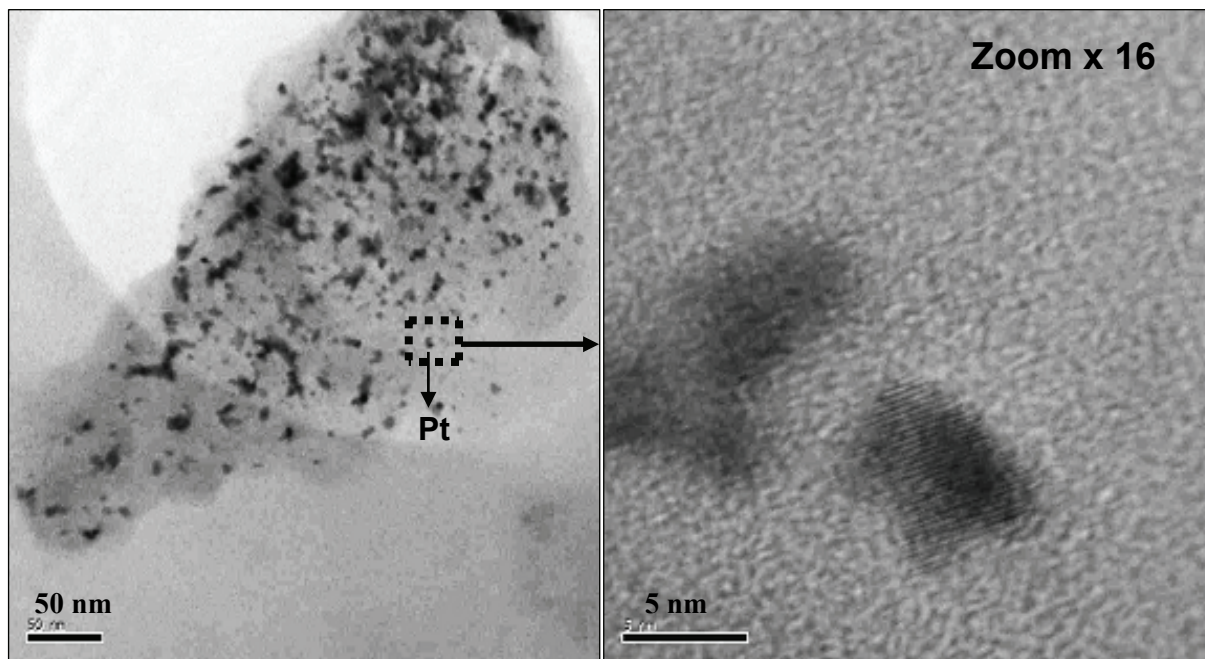


Figure IV-21: Observations sur un microscope électronique à transmission de AAC5P/Pt

L'aire active de AAC5P/Pt a été déterminée à l'aide de deux sondes (monoxyde de carbone et hydrogène). Les résultats confirment l'existence d'une aire active de platine (Tableau IV-12)

Référence	$S_{\text{Pt}} (\text{H})$ cm^2	$S_{\text{Pt}} (\text{CO})$ cm^2
Vulcan XC72 / Pt	3.7	7.1
E-TEK C / (20 wt%) Pt	8.5	10
AAC5P activated at 800°C /Pt	3 ^a	5.5 ^a

^a: maximum des aires actives obtenues

Tableau IV-12: Aires actives de platine sur AAC5P et sur différents matériaux commerciaux

3.2.3. Caractérisations électrochimiques des cathodes élaborées

L'évaluation de l'activité catalytique d'une cathode à base du carbone AAC5P platiné a été réalisée pour la réaction de réduction de l'oxygène. Ainsi, les paramètres cinétiques de cette réaction ont été déterminés à partir d'une étude par voltampérométrie et les valeurs ont été comparées à différents carbones rencontrés dans la littérature.

Les résultats des cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène ($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$) sur une cathode préparée à partir de AAC5P platiné sont représentés à la figure IV-22.

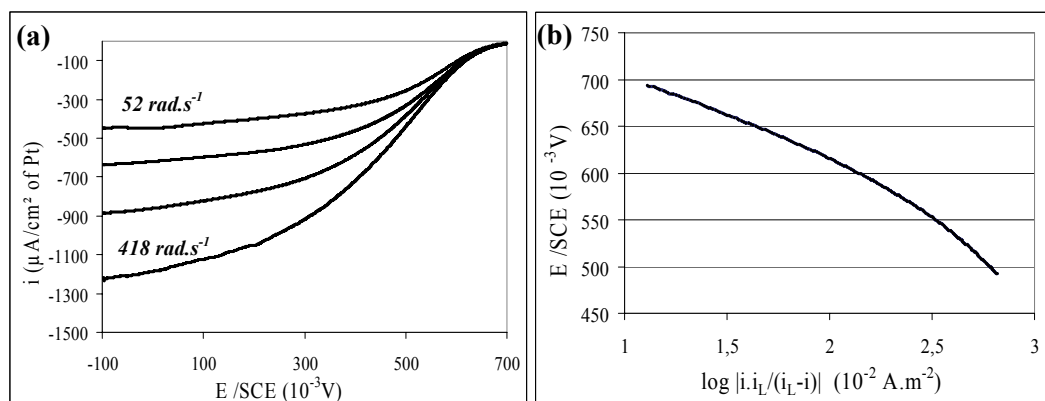


Figure IV-22: Essais à 25 °C sur AAC5P/Pt dans l'acide sulfurique à 1M: (a) Voltammogrammes à $10^{-3} V.s^{-1}$ pour des rotations de 52, 105, 209 et 418 $rad.s^{-1}$; (b) Pente de Tafel

En utilisant ces résultats, il est possible d'évaluer l'intensité du courant pour cette réaction à 0,6 V ainsi que la pente de Tafel. Les résultats pour AAC5P/Pt sont comparés avec ceux obtenus pour différents matériaux commerciaux (Tableau IV-13).

Référence	i_{600} $\mu A/cm^2$ Pt	b $mV dec^{-1}$
Vulcan XC72 / Pt	30	75
E-TEK C / (20 wt%) Pt	15	65
AAC5P activé à 800°C /Pt	15 - 35	75 - 88
AAC5P activé à 900°C /Pt	90 ± 15	90

Tableau IV-13: Paramètres cinétiques de AAC5P/Pt et de différents matériaux commerciaux
 i_{600} la densité de courant à 0,6 V et b la pente de Tafel

Il est possible de constater que AAC5P/Pt conduit à des résultats électrochimiques prometteurs pour la réaction de réduction de l'oxygène. Une description plus précise des résultats présentés dans cette partie est donnée en Annexe A5 au travers d'une communication:

- Fischer F, Guilminot E, Chatenet M, Rigacci A, Berthon-Fabry S, Chainet E, Achard P **Nanostructured carbons from cellulose aerogels for PEM-FC electrodes: elaboration and electrochemical characterization**, Proceedings of the seventh European symposium on electrochemical engineering, Toulouse, France; October 2005.

IV-4. Conclusions

Une partie des aérogels organiques élaborés dans le cadre de la thèse a été pyrolysée afin d'obtenir une nouvelle famille de matériaux carbonés nanostructurés. Une étude a notamment été menée sur l'influence de la formulation chimique et du profil thermique de la pyrolyse sur les pertes de masse. La structure de ces nouveaux matériaux carbonés issus de dérivés cellulosiques a été étudiée par microscopie électronique, adsorption d'azote et porosimétrie mercure. Les principaux résultats expérimentaux obtenus et les conclusions ou corrélations déduites suite à l'étude de la carbonisation et des carbones élaborés sont résumés ci-dessous:

- Les pertes de masse mesurées lors de la pyrolyse des aérogels organiques à base d'acétate de cellulose sont comprises entre 65 et 85 %. Il est apparu que plus l'aérogel organique est réticulé (i.e. AC/I petit), plus la perte de masse diminue.
- Il a été mis en évidence à l'aide d'analyses thermiques différentielles que les aérogels organiques élaborés (qui sont composés de polymères réticulés) subissent une fusion partielle entre 200 et 300 °C, tout comme l'acétate de cellulose.
- Les températures finales de pyrolyse fixées dans le cadre de cette étude (entre 750 et 910 °C) ne permettent pas d'éliminer la totalité des hétéroatomes au sein des matériaux carbonés. Ces derniers présentent des proportions massiques non négligeables en oxygène ($\approx 10\%$), azote ($\approx 3\%$) et étain ($\approx 3\%$).
- Les carbones élaborés présentent des surfaces spécifiques supérieures à 400 m²/g. La porosité des matériaux évolue notablement au cours de la pyrolyse. En effet, les aérogels organiques sont essentiellement mésoporeux alors que les carbones élaborés possèdent des volumes de macropores très élevés. Il est très probable qu'il y ait une fusion du réseau organique au cours de la pyrolyse qui, associée au fort dégagement gazeux des produits de la décomposition thermique entraîne un « bullage » au sein du matériau fondu avec la création de nombreux macropores.
- Le broyage des carbones « bruts » issus de la pyrolyse permet d'obtenir des poudres de carbones conservant leurs caractéristiques micro et mésoporeuses tout en éliminant les macropores issus du bullage.
- Différents profils thermiques ont été employés pour les pyrolyses d'un même aérogel organique. Aucune différence notable n'a été mesurée aussi bien en terme de pertes de masse finales, qu'en terme de structure du réseau solide et poreux des carbones résultants.

Une partie des carbones élaborés a fait l'objet, dans le cadre des collaborations du projet AEROCELL, d'une évaluation pour une utilisation au sein de piles primaires au lithium de type Li/SOCl₂ mais également comme support de catalyseur pour électrodes de piles à combustibles de type PEM.

La structure poreuse (taille moyenne des pores et volume poreux total) des carbones n'est pas adaptée à une utilisation au sein des piles lithium chlorure de thionyle. En revanche, les carbones élaborés platinés conduisent à des résultats prometteurs (pour une utilisation en cathode de piles à combustibles de type PEM) pour la réaction catalytique de réduction de l'oxygène. Cependant, il est nécessaire de vérifier la reproductibilité des performances obtenues.

V - Conclusions et perspectives

V-1. Conclusions générales

L'objectif général de ce travail était d'étudier une voie d'élaboration de matériaux nanostructurés et nanoporeux à base de cellulose ou de ses dérivés. La voie envisagée consistait donc à transposer à des systèmes chimiques mettant en œuvre des précurseurs cellulosiques, les procédés d'élaboration classiques de matériaux nanostructurés de type aérogels organiques (aérogels de polyuréthane ou de résorcinol-formaldéhyde), combinant synthèse par voie sol gel et séchage supercritique. Il s'agissait également d'étudier le procédé de carbonisation (pyrolyse) permettant d'aboutir à de nouvelles formes de carbones, potentiellement intéressantes pour des applications de stockage et de conversion d'énergie par voie électrochimique.

Les travaux expérimentaux ont dans un premier temps consisté en l'identification des formulations permettant d'aboutir à des gels chimiques (plus aptes à conduire à des matériaux de type aérogel) à base de précurseurs cellulosiques. Ici, contrairement aux systèmes déjà connus d'aérogels, le précurseur initial est déjà un polymère et non un monomère. La gélification chimique doit donc conduire à des réactions dites de réticulation des chaînes, ce qui transforme la structure linéaire initiale du polymère en une structure tridimensionnelle. En s'inspirant de la littérature et notamment de la chimie mise en œuvre pour les aérogels de polyuréthane synthétisés à partir de polyols, un système chimique amenant à une gélification par réticulation de l'acétate de cellulose a été employé. Ce dérivé cellulosique a permis de mettre en place un protocole de synthèse par voie sol gel, qui a été privilégié pour plusieurs raisons d'ordre expérimental :

- L'acétate de cellulose se solubilise dans l'acétone et présente une réactivité satisfaisante vis-à-vis des polyisocyanates.
- Les réactions chimiques de réticulation ont lieu en solution. La gélification est aisément observable et amène à des gels monolithiques.
- Le solvant des gels est compatible avec le procédé de séchage préconisé pour l'obtention d'aérogels.

L'influence de plusieurs paramètres de synthèse (concentration en acétate de cellulose, degré de polymérisation, taux de réticulation et concentration en catalyseur) sur la gélification a été étudiée. Des bornes opératoires, permettant l'obtention de gels monolithiques, ont été déterminées et des premières corrélations empiriques sont apparues entre les paramètres chimiques, les temps de gélification et les retraits de synérèse. Cette étude a permis notamment de mettre en évidence -avec des outils simples- des limitations liées aux cinétiques des réactions de réticulation lors de la croissance du réseau réticulé.

L'extraction du solvant de synthèse a été systématiquement réalisée à l'aide de CO₂ supercritique. Ce type de séchage est considéré, dans le cadre de ce travail, comme l'outil de référence permettant la conservation de la nanostructure et de la nanoporosité synthétisées lors de la gélification. Cette étape n'a donc pas fait l'objet d'une optimisation particulière. Tous les gels d'acétate de cellulose élaborés subissent un large retrait volumique au cours du séchage en phase supercritique (de l'ordre de 80 %). Cet important retrait a été attribué, après étude des paramètres de Hildebrand, à une mauvaise affinité chimique entre le réseau polymérique des gels d'acétate de cellulose et le CO₂ supercritique. Les densités des matériaux secs obtenus varient entre 0,19 et 0,85 g/cm³ et dépendent des paramètres de la synthèse sol gel. De manière générale, en augmentant le taux de réticulation ou la concentration en acétate de cellulose (donc également la concentration massique du sol), on augmente la densité finale de l'aérogel.

Les matériaux élaborés dans le cadre de ce travail étant relativement nouveaux, les différentes analyses menées avaient pour objectifs premiers d'estimer les dimensions caractéristiques du réseau solide et

poreux. Les techniques de caractérisation employées (microscopie électronique, adsorption d'azote et porosimétrie mercure) permettent de conclure à la nanostructuration des aérogels organiques élaborés. Cependant, comme cela a été observé au travers des différents résultats présentés, les paramètres chimiques de la synthèse influencent directement les propriétés finales et la texture des aérogels. La porosimétrie mercure qui permet de caractériser une grande fraction du volume poreux des matériaux (entre 80 et 100 %) a été employée afin d'établir des comparaisons entre les différentes formulations. Cette technique permet de conclure à la mésoporosité de toutes les formulations élaborées, en effet la taille moyenne des pores des matériaux est comprise entre 12 et 30 nanomètres. Il est apparu que le taux de réticulation présente l'impact le plus marqué sur les tailles moyennes des pores. Plus l'aérogel est réticulé, plus son volume poreux et sa taille moyenne de pore sont petits.

Les propriétés thermiques ont été déterminées pour un des matériaux, étudié à la fois sous forme monolithique et sous la forme d'un lit granulaire. Il apparaît que les aérogels élaborés ne sont pas des super isolants thermiques. Néanmoins leur conductivité thermique à pression atmosphérique est déjà de l'ordre de grandeur de celles des matériaux commerciaux classiques (mousse de polyuréthane par exemple). D'autre part, les mesures sous vides partiels confirment que la conductivité du milieu divisé dépend des fractions volumiques des deux phases le constituant (air et grains d'aérogel). Par ailleurs, sous vide primaire, la conductivité thermique des aérogels d'acétate de cellulose atteint un très faible niveau et ces derniers deviennent alors plus isolants que l'air libre. Cependant, il est nécessaire d'optimiser leur texture afin de trouver un meilleur compromis entre la taille des pores et la densité pour faire décroître la conductivité thermique.

La dernière étape expérimentale, la pyrolyse des aérogels organiques, a été étudiée d'un point de vue qualitatif et quantitatif. Les matériaux élaborés conduisent, tout comme la cellulose, à des pertes de masse importantes lors de la pyrolyse (et supérieures aux pertes de masse théoriques), ce qui prouve qu'une partie du carbone s'échappe sous forme gazeuse. D'autre part, il a été mis en évidence que pour tous les matériaux étudiés, la pyrolyse s'accompagne d'importantes modifications et notamment au niveau de la texture poreuse. Même si les carbones élaborés présentent un volume non négligeable de mésopores et de micropores, une grande partie de la mésoporosité initiale de la matrice organique a été transformée en macroporosité lors de la pyrolyse. Les analyses thermiques permettent d'attribuer ces modifications à une fusion partielle du réseau polymérique, certainement associée à un bullage au cours de la dégradation thermique. Après broyage, la structure carbonée redevient essentiellement micro et mésoporeuse. Cependant, les caractéristiques poreuses (taille moyenne des pores et volume poreux total) des carbones ne sont pas adaptées à une utilisation au sein des piles lithium chlorure de thionyle. En revanche, les carbones élaborés platinés conduisent à des résultats prometteurs (en tant que matériau de cathode de piles à combustibles) pour la réaction catalytique de réduction de l'oxygène. Il reste tout de même à vérifier la reproductibilité des premières performances obtenues.

En conclusion, on peut considérer que les formulations chimiques ainsi que les procédés d'élaboration développés dans cette étude permettent d'obtenir des matériaux nanoporeux et nanostructurés à base d'acétate de cellulose. Des corrélations ont été mises en évidence entre les paramètres chimiques de la synthèse par voie sol-gel et les propriétés structurales (densité, porosité et distribution de taille des pores).

V-2. Perspectives

Les aérogels à base de précurseurs celluloseux étant des matériaux nouveaux, de nombreux points nécessitent des travaux complémentaires puis des optimisations. Dans cette partie, on ne présente que des points visant à modifier les propriétés finales des matériaux obtenus avec le système chimique utilisé dans ce document. De plus, il est souhaitable de distinguer ceux concernant la synthèse des gels (formulations) et ceux concernant les procédés d'élaboration associés (séchage et pyrolyse).

Dans le cadre de cette étude, un catalyseur classique des polyuréthanes, le dibutyltin dilaurate, a été systématiquement utilisé. Comme il a été montré au chapitre II, la gélification est également possible avec un autre catalyseur aminé, le DABCO. Ce dernier conduit à des temps de gélification bien différents. Etant donné que la catalyse influence directement les mécanismes d'agrégation et par conséquent la texture finale des matériaux, il semble envisageable d'élaborer des gels à partir d'autres catalyseurs et d'étudier leur impact sur les propriétés des matériaux, en prenant comme base de comparaison les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude.

Un autre point concerne la phase d'extraction du solvant des gels. Il est apparu que les retraits volumiques sont relativement importants au cours du séchage et entraînent par conséquent une densification nette de la structure. Comme il a été vu précédemment, les gels sont constitués de chaînes de polymères réticulées. Elles se contractent ou s'étirent en fonction de l'affinité chimique avec le solvant et des forces élastiques. Il apparaît donc possible de réduire le retrait, et ainsi d'abaisser très significativement les densités des matériaux élaborés, en réalisant certaines modifications lors du séchage en phase supercritique. Réaliser un séchage direct aux conditions supercritiques de l'acétone ($T_c = 236\text{ °C}$ et $P_c = 4,7\text{ MPa}$) doit en théorie conduire à l'absence de retrait volumique entre le gel et l'aérogel. Cependant, des problèmes de sécurité des installations (l'acétone étant très inflammable) et de détérioration du polymère pour cette température élevée rend ce séchage pratiquement impossible. En revanche, en modifiant le paramètre de Hildebrand du CO_2 supercritique par addition d'un co-solvant polaire afin d'ajuster son affinité chimique avec celle du polymère, semble une solution réaliste. Il est certain qu'en abaissant les densités des matériaux tout en conservant leur nanoporosité, on améliorerait les propriétés des matériaux, notamment en terme d'isolation thermique.

Enfin, au niveau de la pyrolyse, il apparaît difficile d'éviter les phénomènes de fusion qui sont directement liés à la nature chimique de l'acétate de cellulose. La plupart des dérivés celluloseux étant des thermoplastiques, il est probable qu'ils conduisent au même comportement thermique. Si l'on souhaite conserver toute la texture poreuse du matériau organique après la pyrolyse (notamment pour l'obtention de matériaux carbonés avec des volumes mésoporeux plus importants), il semble nécessaire, soit d'éviter la fusion, soit d'élaborer des matériaux poreux directement à base de cellulose (qui est non fusible).

ANNEXES

A-1. Séchage par extraction supercritique	150
<i>A1.1. Descriptif de la boucle de séchage</i>	<i>150</i>
<i>A1.2. Diagramme binaire Acétone/CO₂</i>	<i>153</i>
<i>A1.3. Protocole opératoire d'extraction de l'acétone des gels</i>	<i>154</i>
A-2. Méthodes expérimentales de caractérisation structurale des matériaux	156
<i>A2.1. Pycnométrie au mercure</i>	<i>156</i>
<i>A2.2. Technique d'adsorption d'azote</i>	<i>157</i>
A2.2.1. Classification des isothermes	157
A2.2.2. Méthode de calcul de la surface spécifique (S _{BET})	158
A2.2.3. Calculs des volumes poreux et détermination de la distribution de tailles de pores	159
A2.2.4. Détermination des volumes de micropores	160
<i>A2.3. Porosimétrie mercure</i>	<i>161</i>
A-3. Evaluation expérimentale de la constante de flambement (k_f)	162
<i>A3.1. Principe</i>	<i>162</i>
<i>A3.2. Résultats</i>	<i>162</i>
A-4. Caractérisation thermique des matériaux	164
<i>A4.1. Mesure de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud</i>	<i>164</i>
<i>A4.2. Modèle de conduction gazeuse de Knüdsen</i>	<i>165</i>
A-5. Communication pour le 7th European Symposium on Electrochemical Engineering (7thEEE)	167

A-1. Séchage par extraction supercritique

A1.1. Descriptif de la boucle de séchage

Le montage expérimental, à l'échelle du laboratoire (autoclave de 1 litre), utilisé pour le séchage, est représenté à la figure A-1. L'extraction s'effectue à l'aide de CO₂ supercritique et grâce à une boucle expérimentale haute pression. Le sens de circulation des fluides au sein des différentes composantes du banc de séchage est représenté par des flèches sur cette figure. En noir il s'agit des flux de fluide gazeux avant le passage dans le surpresseur. Les flèches blanches représentent les sens de circulation du fluide en phase supercritique en amont de l'autoclave. L'ordre de passage du CO₂ dans les différents appareillages est indiqué à l'aide d'une numérotation croissante sur la figure A-1.

Le CO₂ gazeux est initialement contenu dans des bouteilles B50 Air liquide de qualité industrielle (à une pression d'équilibre de 50 bars à 15 °C). Le CO₂ est détendu en sortie des bouteilles à 16 bars.

Le CO₂ gazeux arrive ensuite au niveau d'un régulateur de débit massique (Brooks 5851S) (Figure A-2) à des pressions voisines de 16 bars. Le débit massique en CO₂ souhaité est fixé par cet instrument. Il permet également un suivi du débit instantané et une comptabilisation de la quantité totale de CO₂ utilisée pour l'extraction.

La ligne d'alimentation est équipée d'un surpresseur à piston (Haskel AA-15), commandé par de l'air comprimé ($P_{\text{air}} \sim 6$ bars). Il permet d'amener le CO₂ jusqu'à une pression équivalente à 15 fois la pression d'admission en air comprimé ($P_{\text{CO}_2 \text{ max}} \sim 90$ bars).

Une capacité tampon (~ 750 mL) est positionnée dans la ligne reliant le régulateur de débit au surpresseur afin de réduire les éventuelles fluctuations de pression entre ces deux composants.

Les cycles de compression du surpresseur engendrent un réchauffement du CO₂. Pour contrôler la température du CO₂ à l'entrée de l'autoclave, le tuyau de sortie du CO₂ comprimé est relié à un serpentín métallique plongeant dans le bain d'un cryostat (Julabo FP50).

Le chauffage de l'autoclave de 1 litre est assuré par des coques chauffantes fixées à sa surface extérieure. La température est régulée par le biais d'un système PID (Eurotherm) et est suivie par une sonde de température (Pt-100) introduite dans un doigt de gant (rempli d'huile caloporteuse) plongeant dans l'autoclave. La pression à l'intérieur de l'autoclave est suivie par un capteur de pression à membrane (Keller PAZ1-200).

Le couple pression-température est enregistré en continu à l'aide d'une centrale d'acquisition (Hewlett Packard HP 3497) pilotée par le logiciel Vee-test®.

Une vanne autorégulatrice (vanne pneumatique à pointeau Kammer) dont le fonctionnement est contrôlé par un régulateur PID (West) est située à la sortie de l'autoclave. Elle permet à la fois de stabiliser la pression à une valeur constante au cours de la phase de lavage dynamique, mais également de contrôler la vitesse de dépressurisation en fin d'extraction. Cette vanne de sortie est chauffée à l'aide d'un système de chauffage à trois résistances (300 W) afin de compenser la chute brutale de température causée par la détente endothermique du fluide sortant qui passe instantanément de 85 bars à la pression atmosphérique.

La sortie de l'autoclave peut également s'effectuer par une simple ligne de purge séparée de la ligne utilisée pour l'extraction dynamique ou la dépressurisation grâce à une vanne trois voies.

Afin de contrôler les conditions opératoires et de réduire les risques de manipulation, la boucle de séchage est équipée de différents manomètres, soupapes de sécurité, détendeurs et vannes de mise à l'air. Ce banc est confiné dans un local fermé en dépression permanente.

La figure A-3 récapitule l'ensemble des éléments composant le banc de séchage et leurs enchaînements.

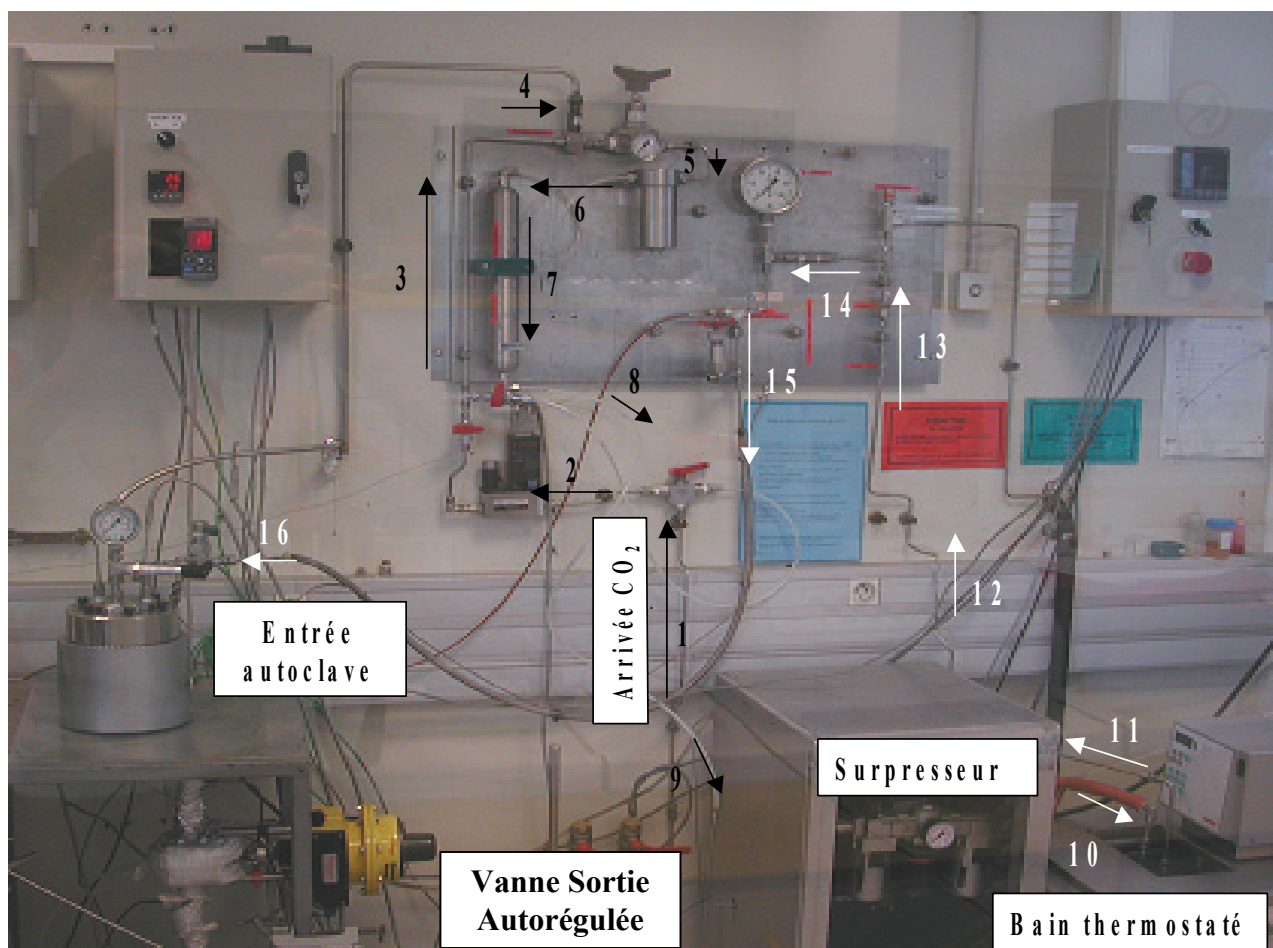


Figure A-1: Banc expérimental d'extraction au CO₂ supercritique du CEP - ENSMP [189]

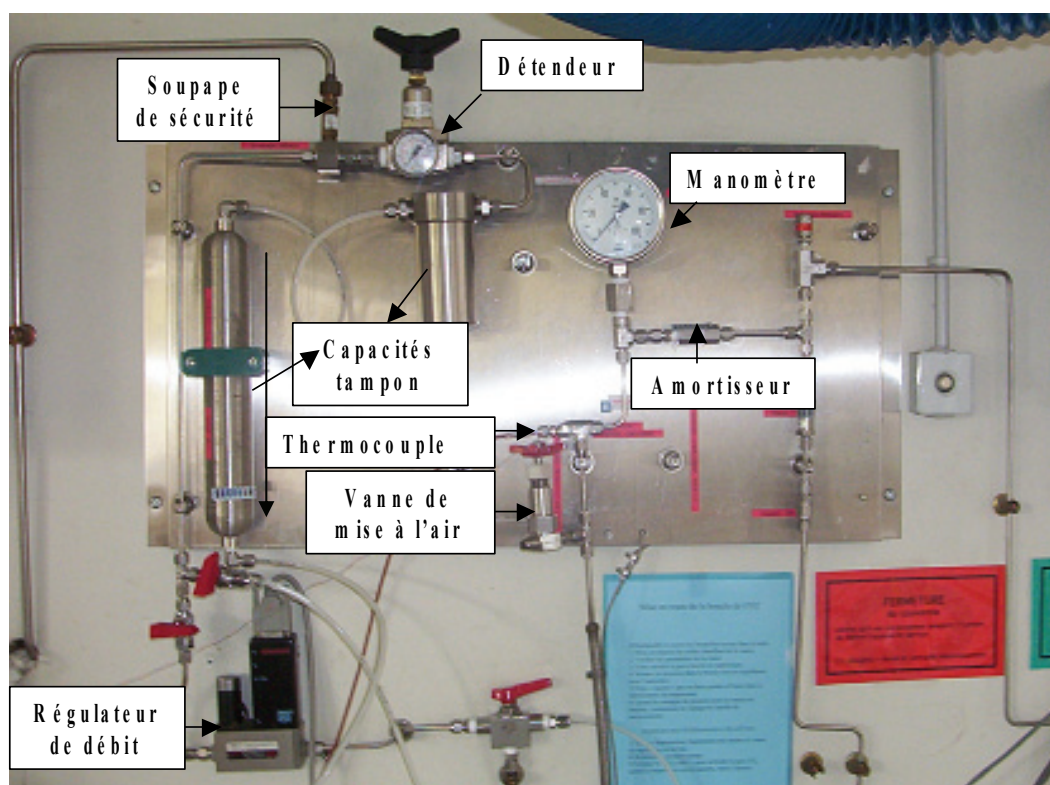
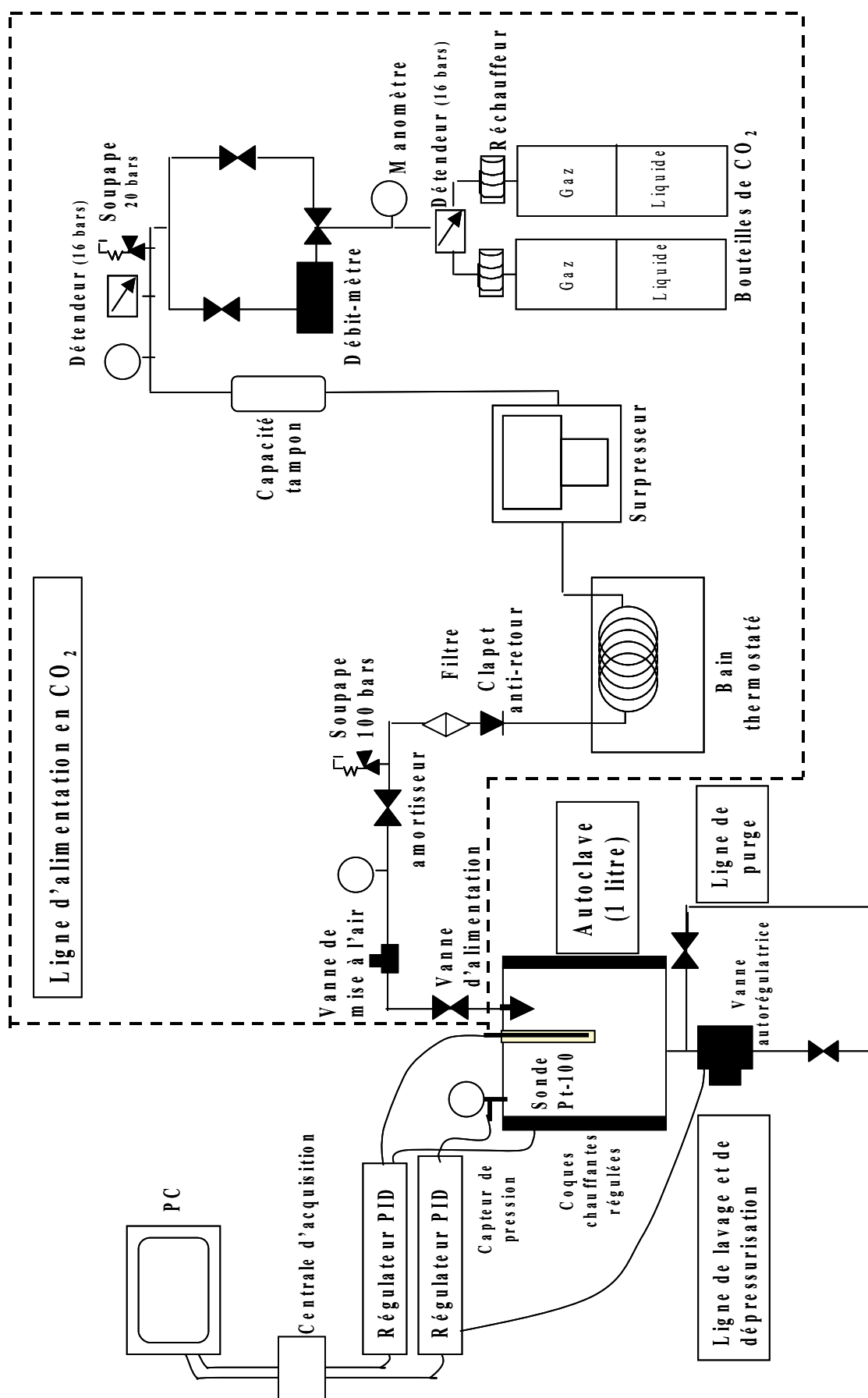


Figure A-2 : Zoom sur la boucle centrale de régulation du procédé [189]

Figure A-3: Schéma général de la boucle d'extraction CO_2 supercritique CEP/Sophia-Antipolis [189]

A1.2. Diagramme binaire Acétone/CO₂

Le procédé consiste à extraire l'acétone présente dans les pores des gels. Il est primordial lors de cette étape d'éviter toute apparition d'un ménisque d'interface liquide-vapeur au sein des gels. Il est donc nécessaire de connaître avec précision le diagramme binaire d'équilibre des différentes phases, ainsi que le point critique du mélange CO₂/acétone. Des courbes d'équilibres de phases ont été calculées par Christophe Coquelet (Laboratoire de Thermodynamique et d'Equilibre des Phases du Centre d'Energétique et Procédés de l'Ecole des Mines de Paris¹, Etablissement de Fontainebleau) pour deux températures fixées, en utilisant les mesures de Chan et al. [190], l'équation d'état de Redlich-Kwong et les lois prédictives de mélanges de Soave-Redlich-Kwong. Les domaines d'existence des phases, à température fixée, en fonction de la pression et de la composition molaire, sont représentés sur la figure A-4 (à 35 °C en noir et à 40 °C en rouge). Les courbes de bulles (supérieures) (notées x_{CO_2}) correspondent aux frontières entre les phases liquides et les zones biphasiques liquide/gaz, elles permettent la détermination des fractions molaires en CO₂ liquide. Les courbes de rosées (inférieures) (notées y_{CO_2}) représentent les frontières entre les zones biphasiques liquide/gaz et la zone gaz, elles permettent le calcul des fractions molaires en CO₂ gazeux en fonction de la pression à température fixée..

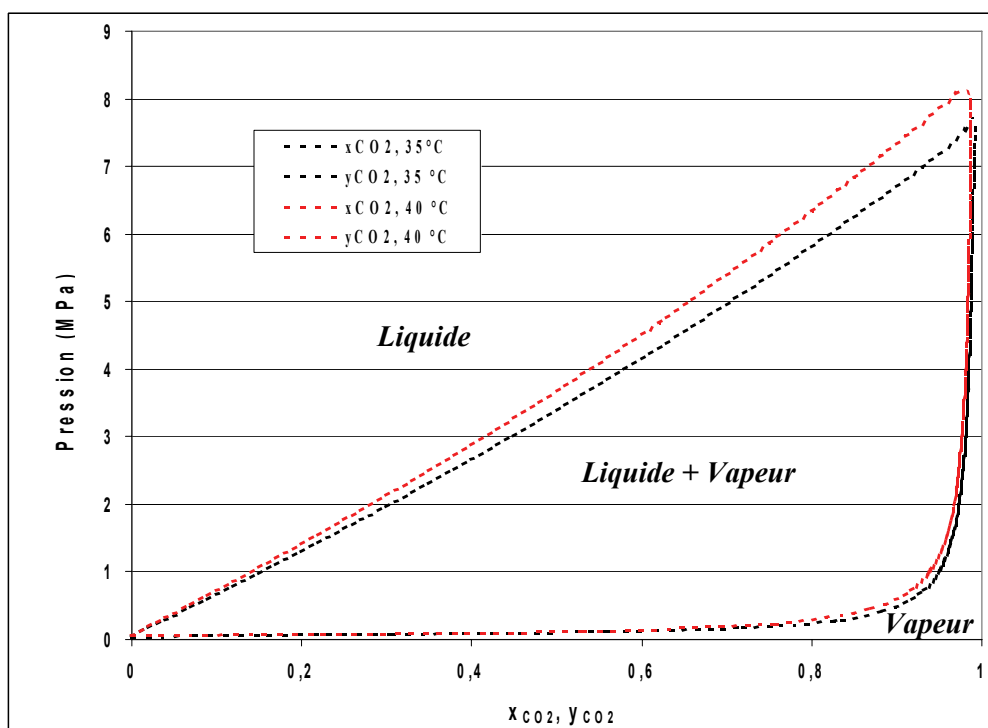


Figure A-4: Diagramme calculé d'équilibre de phase Liquide/Vapeur pour le mélange binaire CO₂/Acétone

A 35 °C, le point critique se situe autour de 7,7 MPa, alors qu'à 40 °C il avoisine les 8,15 MPa. En fixant une pression supérieure à la pression du point critique du mélange (pour une température fixée, comprise entre 35 et 40 °C), l'extraction est réalisée en milieu monophasique. Ces conditions monophasiques permettent d'avoir une miscibilité totale des molécules d'acétone et de CO₂ et d'éviter l'apparition d'une interface liquide/gaz au sein des pores du gel lors de l'extraction.

Dans le procédé d'extraction, la phase de lavage dynamique est réalisée dans l'autoclave à 38 °C et à une pression de 85 bars, qui est au-dessus de la pression critique du mélange.

¹ <http://www-cep.enscm.fr/tep/Accueil.htm>

A1.3. Protocole opératoire d'extraction de l'acétone des gels

Les différentes étapes du protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des aérogels à base d'acétate de cellulose sont décrites dans les paragraphes ci-dessous.

1) Remplissage de l'autoclave

Les gels chimiques, immergés dans l'acétone pendant la phase de vieillissement, sont retirés avec précaution de leurs moules cylindriques et sont positionnés sur des supports circulaires en inox (grille avec une trame de 1 mm). Ces supports permettent à la fois la mise en place de plusieurs étages et une séparation des échantillons (afin de ne pas augmenter artificiellement leur épaisseur). Les gels et leurs supports sont à leur tour immergés dans un bain d'acétone pour leur transport avant d'être positionnés horizontalement dans l'autoclave. L'autoclave est préalablement rempli d'acétone avant l'introduction des portes-échantillons. Ainsi, à aucun moment du séchage, les gels ne se retrouvent à l'air libre. Pour 300 mL de gel introduit (sous la forme d'une dizaine de monolithes d'environ 25 mL), il est nécessaire d'avoir un recouvrement en acétone d'environ 600 mL. L'utilisation d'étages crée de nombreux volumes morts au sein de l'autoclave mais étant donnés la fragilité de certains gels, et les nombreuses formulations différentes élaborées, l'emploi de ces portes-échantillon est tout de même privilégié.

2) Pressurisation avec purge de l'acétone de recouvrement

L'autoclave est fermé en sortie et ouvert en entrée. Le compresseur (alimenté en air comprimé) permet de faire croître la pression du CO₂ gazeux (initialement d'environ 15 bars dans les bouteilles). Le débit massique en CO₂ est fixé à 5 kg/h. L'autoclave se remplit progressivement en CO₂.

La montée en pression est rapide, car l'acétone recouvrant les gels est peu compressible, et le volume libre de l'autoclave est faible. La pression est augmentée jusqu'environ 50 bars. L'acétone liquide de recouvrement est purgée de l'autoclave en ouvrant la vanne manuelle aval, tout en conservant l'alimentation en amont. La purge est ainsi réalisée en maintenant la pression de l'autoclave entre 40 et 50 bars et la température à 25 °C. En sortie de purge on récupère en général un volume d'acétone liquide supérieur à celui introduit pour le recouvrement (typiquement de l'ordre de 750 mL pour 300 mL de gels recouverts par 600 mL d'acétone). Ceci indique qu'une partie de l'acétone contenue dans les gels est également extraite lors de cette première étape. Lorsque l'acétone n'est plus détectable en sortie, la purge est arrêtée.

3) Lavage dynamique des gels par du CO₂ supercritique pur

L'introduction du CO₂ est poursuivie jusqu'à dépasser la pression critique du système binaire ce qui permettra donc d'avoir un mélange monophasique supercritique dans l'autoclave. La température est fixée à 38 °C, ce qui équivaut à un point critique compris entre 77 et 81 bars. La pression finale est fixée à 85 bars ce qui garantit l'existence d'un milieu monophasique. Cette pression est maintenue pendant tout le lavage dynamique toujours à 5 kg CO₂/heure. La vanne aval autorégulée permet de maintenir cette pression constante dans l'autoclave malgré l'apport continu de CO₂ supercritique pur. La phase de lavage dynamique ne débute que lorsque l'autoclave est stabilisé à 85 bars et 38°C. Le réacteur est donc ouvert avec en entrée un débit CO₂ supercritique et en sortie le mélange supercritique acétone/CO₂ au même débit. Le lavage en dynamique s'accompagne donc d'un renouvellement continu du fluide entourant les gels. Ce lavage continu est réalisé pendant 4 heures. Cette étape est volontairement plus longue qu'un lavage typique des gels de silice qui dure environ 2 heures au laboratoire [189]. En effet, il s'agit de nouveaux matériaux n'ayant pas encore fait l'objet au laboratoire d'une optimisation de leur durée de séchage. Une quantité voisine de 21 kg de CO₂ est utilisée pour toute l'extraction.

4) Dépressurisation de l'autoclave

C'est l'étape la plus longue du procédé d'extraction. A ce stade, l'autoclave et les pores des aérogels sont remplis par du CO₂ supercritique pur. Cette phase consiste au final à substituer le fluide présent dans les

gels par de l'air à la pression atmosphérique. Cette étape doit être réalisée de manière isotherme et ce pour éviter de traverser la courbe d'équilibre liquide/ vapeur du CO_2 , synonyme de contraintes capillaires. De plus, la dépressurisation ne doit pas s'effectuer trop rapidement. En effet, les aérogels sont des matériaux avec une très faible perméabilité et des différences importantes de pressions entre les pores des matériaux et le CO_2 environnant peuvent entraîner des fractures irréversibles du réseau solide [27], par « explosion » de ce dernier. La vanne de sortie est donc programmée à une consigne horaire de dépressurisation très faible (elle régule alors automatiquement l'ouverture). Expérimentalement, des taux entre 3 et 5 bars/heures n'ont pas entraîné de fractures visibles du réseau solide.

Les matériaux obtenus sont bien secs : ils ne varient pas en masse ni en forme après leur sortie de l'autoclave (à la faible masse d'eau adsorbée près).

A-2. Méthodes expérimentales de caractérisation structurale des matériaux

A2.1. Pycnométrie au mercure

Les différentes caractérisations par pycnométrie mercure ont été réalisées par René Pirard (Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie, Université de Liège). La masse volumique apparente d'un échantillon est définie par le rapport entre sa masse et le volume de son enveloppe. Ce volume est mesuré à l'aide d'un pycnomètre contenant du mercure, dont un schéma est donné figure A-5. En l'absence de pression exercée, le mercure, qui est un liquide non-mouillant, ne pénètre pas à l'intérieur de l'échantillon. Le volume apparent de l'échantillon est obtenu à partir de la différence de masse d'un flacon calibré rempli de mercure et de ce même flacon dans lequel est placé l'échantillon avant remplissage de mercure. Le protocole de la mesure est donc le suivant:

- Le pycnomètre est rempli de mercure jusqu'au niveau de référence. La masse totale du système est mesurée à la balance de précision (masse notée m_t).
- L'échantillon à analyser est pesé à la balance de précision (masse notée m_e).
- L'échantillon est placé dans le pycnomètre vide et du mercure est introduit jusqu'à atteindre le niveau de référence. La masse totale du système est mesurée à la balance de précision (masse notée m).

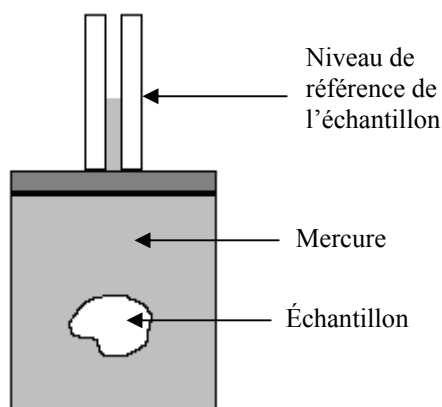


Figure A-5: Schéma du pycnomètre

Le volume V de l'échantillon est calculé selon l'égalité suivante:

$$V = \frac{m_t - (m - m_e)}{\rho_{Hg}} \quad \text{Equation A-1}$$

soit une masse volumique apparente de l'échantillon ρ_b :

$$\rho_b = \frac{m_e \cdot \rho_{Hg}}{m_t - (m - m_e)} \quad \text{Equation A-2}$$

La valeur de la masse volumique du mercure ρ_{Hg} est de $13,53 \text{ g/cm}^3$.

A2.2. Technique d'adsorption d'azote

Les analyses par adsorption d'azote à 77 K présentées dans ce document ont été obtenues avec un appareil Sorptomatic 1990 de Carlo Erba Instruments, et ont été réalisées par René Pirard (Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie, Université de Liège). Les isothermes ont été mesurées après un dégazage pendant 24 h à température ambiante sous 10^{-5} mbar. Les branches d'adsorption et de désorption sont composées chacune d'une quarantaine de points. Pour chaque point, une durée d'environ 10 minutes est nécessaire pour obtenir un équilibre d'adsorption à la surface.

Les données brutes donnant le volume d'azote adsorbé par unité de masse d'échantillon en fonction de la pression relative d'azote ont été utilisées pour déterminer la surface spécifique, la distribution de taille de mésopores et le volume microporeux. Les hypothèses et méthodes de calcul utilisées sont présentées dans ce paragraphe.

A2.2.1. Classification des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption physique est révélatrice des caractéristiques texturales du matériau étudié. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives (elle permet d'apporter des informations sur la présence d'une micro, méso ou macro-porosités). L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en cinq types très distincts (Figure A-6) décrite par l'IUPAC [8,20]

L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K). Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible. On observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

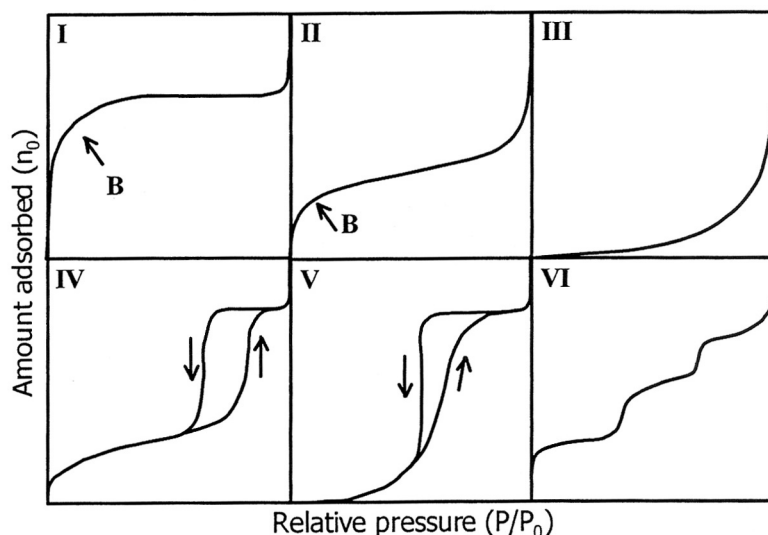


Figure A-6: Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [8,20]

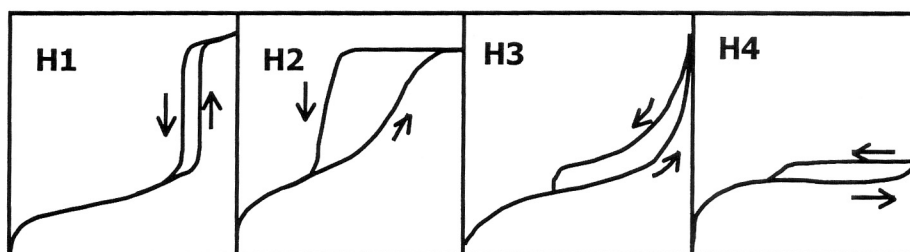


Figure A-7: Les différentes formes d'hystérésis [8,20]

A2.2.2. Méthode de calcul de la surface spécifique (S_{BET})

La méthode utilisée est celle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [10,21]. Les hypothèses sont les suivantes :

- La surface du solide est uniforme.
- L'adsorption s'opère sur un nombre de couches infini.
- La chaleur d'adsorption est identique pour toutes les couches hormis la première.
- A l'équilibre, les vitesses auxquelles les molécules adsorbent ou désorbent la surface sont égales.

Ces hypothèses conduisent à la relation suivante entre le volume de gaz adsorbé à la pression P (noté V_a) et le volume de gaz adsorbé dans la monocouche (V_m). L'équation BET simplifiée pour un grand nombre de couches adsorbées peut s'écrire:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} P/P_0 \quad \text{Equation A-3}$$

P/P_0 est la pression relative (pression d'adsorption divisée par la pression de saturation).

V_a (cm^3/g) est le volume adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant à la pression considérée.

V_m (cm^3/g) est le volume d'une couche monomoléculaire d'adsorbant sur la surface développée par l'unité de masse d'adsorbant.

C est une constante qui varie avec l'interaction adsorbant-adsorbant.

Cette équation signifie que $\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)}$ est une fonction linéaire de P/P_0 au moins sur un certain domaine de pression relative. Ce domaine peut s'étendre de 0,05 à 0,35 mais il est souvent beaucoup plus étroit que cela. En particulier, en présence d'une abondance de micropores, il n'y a pas de partie vraiment linéaire. Dans le cas de matériaux purement microporeux, il est logique de prendre la droite tangente à l'origine de la courbe. Avec α , la pente de la droite et β , l'ordonnée à l'origine, on a :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad \text{et} \quad V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{Equation A-4}$$

L'estimation de la surface spécifique est donnée par $S_{BET} = 4,37 \cdot V_m$

V_m est exprimé en litre STP/gramme et S_{BET} est en m^2/g .

Pour les aérogels organiques et les carbones étudiés, S_{BET} est calculée dans la gamme de pressions relatives comprises entre $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.30$. La valeur moyenne obtenue de la constante C_{BET} pour les aérogels organiques caractérisés dans le cadre de ce travail est de 46, avec un écart-type de 12. Elle est représentative des interactions entre la surface du matériau et la molécule adsorbée. Elle est reliée (Equation A-5) à la fraction de surface, θ_0 , non occupée par des molécules adsorbées (bien que suffisamment d'adsorption se soit produite pour recouvrir théoriquement la surface selon une monocouche):

$$\theta_0 = \frac{1}{\sqrt{C} + 1} = \left(\frac{P}{P_0} \right)_{\text{monocouche}} \quad \text{Equation A-5}$$

Une valeur supérieure à 100 correspond à de fortes interactions. Lorsque C_{BET} est comprise entre 2 et 1000 on peut considérer que la monocouche est localisée et totalement recouverte de molécules d'azote adsorbées. Ici, les aérogels organiques d'acétate de cellulose présentent donc une interaction tout à fait acceptable avec l'azote, ce qui confirme que la loi BET est bien applicable pour ces matériaux [8].

A2.2.3. Calculs des volumes poreux et détermination de la distribution de tailles de pores

La méthode utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent notée méthode BJH [11]. Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K, de type IV dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H1 ou H2 (Figure A-7).

Cette méthode repose sur les hypothèses et équations suivantes:

- La texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie.
- L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane.
- La loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores. Elle relie la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire, et le rayon de courbure r_K du ménisque liquide formé (r_K est appelé « rayon de Kelvin »). Pour le diazote adsorbé à 77 K, la loi de Kelvin s'écrit:

$$r_K = \frac{-0,415}{\log(P/P_0)} \quad \text{Equation A-6}$$

- La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (on utilise l'équation de Harkins et Jura pour exprimer t (Equation A-8) car on considère habituellement que la branche de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le diazote restant à l'état gazeux et le diazote condensé par capillarité).
- Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin r_K par la relation:

$$r_p = r_K + t \quad \text{Equation A-7}$$

$$t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{1/2} \quad \text{Equation A-8}$$

- On admet que la différence entre les quantités de gaz adsorbé lues sur la courbe de désorption pour les pressions d'équilibre P_{n-1} et P_n provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire qui reste adsorbée dans les pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Les différentes étapes de calcul pour obtenir à partir de ces équations le volume poreux associé à chaque taille de pores est décrit en détail à la référence [211].

A2.2.4. Détermination des volumes des micropores

En présence de micropores, Dubinin considère que la notion de surface spécifique n'est pas pertinente et que seul le volume des micropores a une signification. L'équation établie par Dubinin est basée sur la théorie thermodynamique de Polanyi et s'écrit [12]:

$$\log V_a = \log V_0 - D(\log(P/P_0))^2 \quad \text{Equation A-9}$$

V_a est le volume adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant à la pression considérée.

Elle signifie que $\log V_a$ est une fonction linéaire de $(\log(P/P_0))^2$ au moins dans un certain domaine de pression relative. Si le matériau est purement microporeux, le domaine linéaire est très large. En présence de nombreux mésopores, le domaine linéaire n'existe que pour les faibles pressions relatives.

L'ordonnée à l'origine permet de calculer V_0 (en cm^3 STP/g). Le volume des micropores est obtenu par $V_{DUB} = 0,00155.V_0$

A2.3. Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure a été employée afin de caractériser le réseau poreux de tous les matériaux élaborés dans le cadre de ce travail. Les différentes caractérisations par cette technique ont été réalisées par René Pirard (Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie, Université de Liège) pour les aérogels organiques, et par Bernard Simon (SAFT, Centre de recherche de Bordeaux) pour les aérogels de carbones. L'analyse et l'interprétation des résultats de porosimétrie ayant déjà été discutées précédemment dans ce document, cette partie s'intéresse uniquement au principe de fonctionnement d'un porosimètre au mercure et au protocole de la mesure.

Pour les analyses, un prélèvement d'environ $0,5 \text{ cm}^3$ est pesé à la balance de précision, puis est introduit dans l'enceinte du porosimètre. L'échantillon est dégazé sous 1 Pa pendant 4 heures au minimum avant l'introduction de mercure. L'enceinte est ensuite remplie de mercure. La plus petite pression mesurable par le système est de 0,01 MPa, elle correspond à la pression du début des mesures. On associe à cette pression une hauteur de référence au niveau de la colonne de mercure qui surmonte l'échantillon (Figure A-8).

La mise sous pression du mercure est faite par l'intermédiaire d'une colonne d'huile. L'augmentation progressive de la pression tend à comprimer l'échantillon, ce qui fait varier le niveau du mercure d'une hauteur δh . La section de la colonne (s) étant connue, on peut donc relier la variation de volume de l'échantillon ($\delta V = s \cdot \delta h$) à la pression isostatique de mercure qui s'exerce sur l'échantillon. Pour des pressions supérieures à 10 MPa, la compressibilité du mercure est prise en compte. La pression maximale que peut atteindre le système est de 200 MPa. Une fois la pression maximale atteinte, la dépressurisation est réalisée par paliers. Un temps d'attente est nécessaire pour assurer la relaxation complète de l'échantillon.

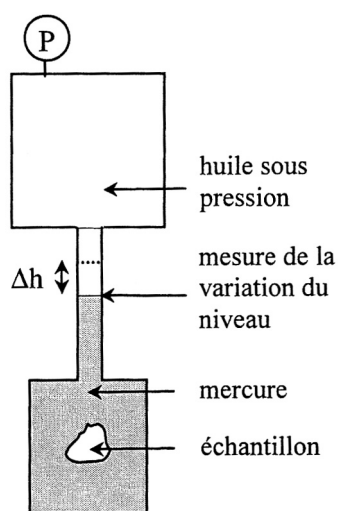


Figure A-8 : Schématisation d'un porosimètre au mercure

A-3. Evaluation expérimentale de la constante de flambement (k_f)

A3.1. Principe

Afin d'utiliser le modèle non intrusif pour traiter toutes les données brutes de porosimétrie mercure, une vérification de la valeur de la constante intervenant dans les calculs des DTP (k_f) est menée. La détermination théorique de k_f pour ces matériaux n'est pas envisageable. En effet, elle nécessite la connaissance de valeurs inaccessibles à ce stade entre autre, le mode de liaisons des filaments (cf. I.1.2.1). En revanche, afin de confirmer la valeur standard de $28 \text{ nm.MPa}^{1/4}$, une détermination expérimentale indirecte de la constante a été menée. On rappelle que cette constante est facile à déterminer lorsque le matériau, soumis à la porosimétrie au mercure montre successivement un comportement d'écrasement suivi d'intrusion du mercure dans le réseau des pores qui ne se sont pas effondrés à la pression de changement de mécanisme (intrusion/compression). Cette situation est commune dans le cas des xérogels de silice et de polyuréthane. On peut dire dans ce cas que la porosimétrie au mercure d'effondrement est étalonnée par la porosimétrie au mercure par intrusion. On a alors $k_f = \frac{4\gamma \cos \theta}{P_t^{0.75}}$. Si on observe un

changement de mécanisme à une pression inférieure à 200 MPa, la constante k_f doit donc être supérieure à $28 \text{ nm.MPa}^{1/4}$.

Lorsqu'il n'y a pas de changement de mécanisme en dessous de 200 MPa, c'est à dire lorsque toute la courbe de porosimétrie au mercure est une courbe d'écrasement, il faut déterminer la constante en utilisant une méthode complémentaire, en l'occurrence l'adsorption d'azote ou la microscopie électronique à balayage. Classiquement, on écrase un échantillon au porosimètre au mercure jusqu'à une pression de calibration (notée P_{cal}), on récupère ensuite précautionneusement l'échantillon, et on effectue l'adsorption d'azote ou la microscopie électronique sur cette épave. On détermine ainsi la taille des plus grands pores présents dans cette épave (notée L_{cal}). Dans notre cas, c'est l'adsorption d'azote qui a été utilisé pour une meilleure évaluation. L_{cal} est déterminé à partir des données des isothermes d'adsorption traitées sur les branches d'adsorption et de désorption. La constante k_f est alors déterminée par $k_f = L_{cal} \cdot P_{cal}^{0.25}$.

A3.2. Résultats

La méthode est fastidieuse et délicate à mettre en oeuvre. Elle n'a été appliquée que sur deux aérogels distincts, à la texture bien différente, pour la détermination de k_f :

- AAC14, polymère très réticulé ($AC/I = 1$), dense et peu poreux ($V_{sp} = 0,465 \text{ cm}^3/\text{g}$).
- AAC19, polymère peu réticulé ($AC/I = 11$), léger et relativement poreux ($V_{sp} = 3,370 \text{ cm}^3/\text{g}$).

On vérifie au préalable que les deux échantillons subissent un écrasement irréversible non intrusif lorsqu'ils sont soumis à une pression isostatique de mercure de 200 MPa. Ensuite, un morceau de chaque aérogel est comprimé jusqu'à la pression de calibration. On étudie alors les isothermes d'adsorption - désorption d'azote sur ces échantillons comprimés. Les distributions poreuses sont calculées à partir des branches d'adsorption et de désorption, et permettent d'évaluer les tailles des plus grands pores encore présents dans l'aérogel (L_{cal}). L'ensemble des constantes ainsi déterminées est résumé dans le tableau A-1.

	L_{cal} (nm)	P_{cal} (MPa)	k_f (nm.MPa ^{1/4})
AAC14	11 (désorption)	22	24
	19 (adsorption)	22	41
AAC19	10 (désorption)	25	22
	19 (adsorption)	25	43
	6 (désorption)	50	16
	13 (adsorption)	50	35

Tableau A-1: Evaluation expérimentale de la constante k_f

Les valeurs déterminées sont comprises entre 22 et 43 nm.MPa^{1/4}. Il est certain que de légères différences interviennent entre les échantillons, suivant la pression, et entre les valeurs obtenues à partir des données de désorption ou d'adsorption. La variabilité des constantes calculées montre sans doute qu'il y a un léger écart avec le modèle du flambement dans le cas présent. Cependant, la gamme de valeurs déterminée reste centrée autour de 28 nm.MPa^{1/4}. A titre d'illustration, la figure A-9 représente les DTP pour l'échantillon AAC14 et AAC19 calculées avec deux valeurs ($k_f = 20$ nm.MPa^{1/4} et $k_f = 40$ nm.MPa^{1/4}) encadrant la gamme estimée.

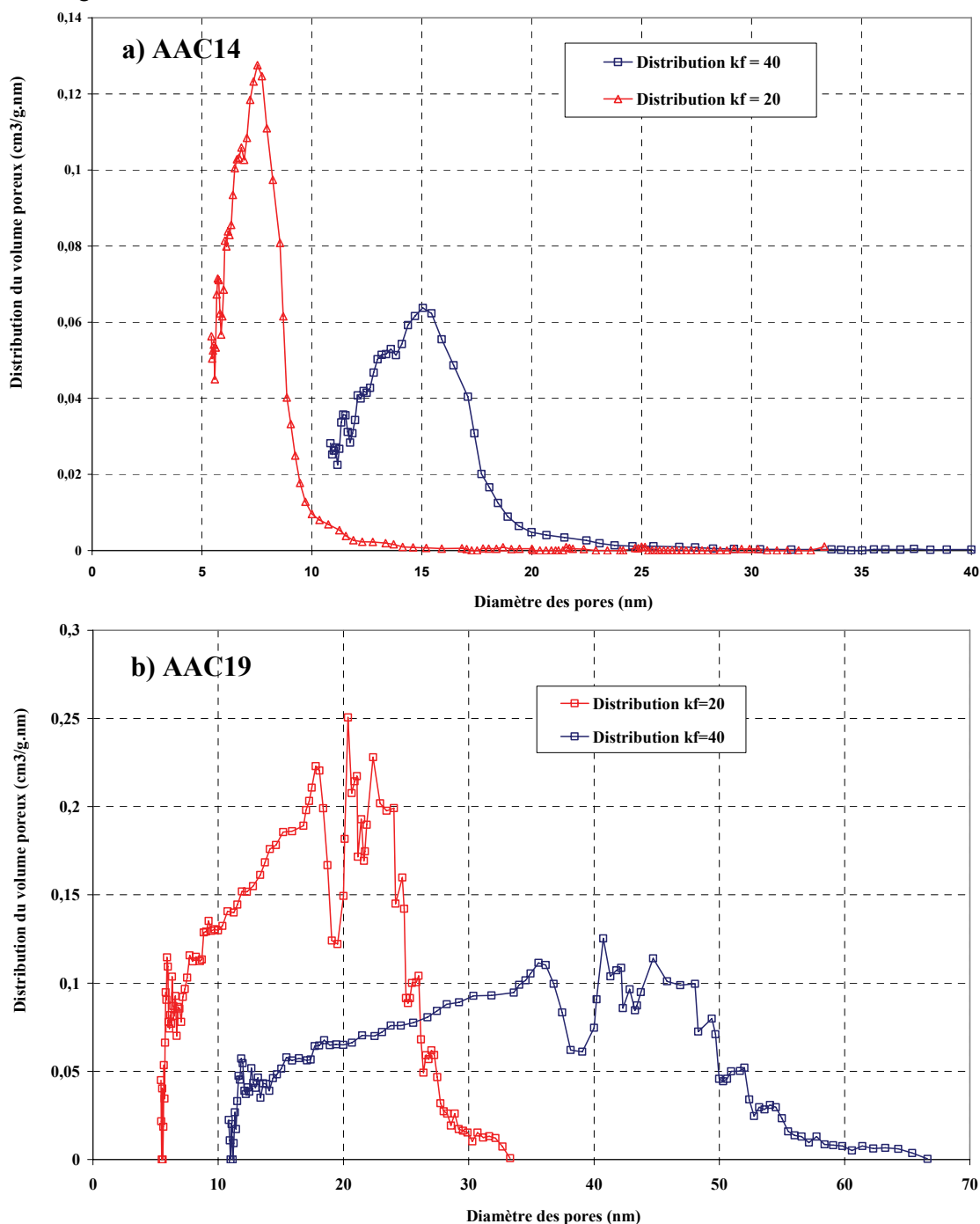


Figure A-9: DTP calculées avec deux valeurs différentes du k_f (20 et 40 nm.MPa^{1/4}) des aérogels
a) AAC14 b) AAC19

Les tailles moyennes des pores, calculées par le modèle de porosimétrie non intrusive, sont modifiées lorsque le k_f varie dans la gamme mesurée, mais les DTP restent bien centrées dans la zone mésoporeuse.

A-4. Caractérisation thermique des matériaux

A4.1. Mesure de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud

La conductivité thermique effective (λ^*) du lit granulaire est mesurée par la méthode du fil chaud. Le principe de la mesure consiste à envoyer un créneau de puissance électrique dans une sonde linéaire et de suivre l'évolution de la température au niveau de la sonde (Figure A-10). En résolvant l'équation de la chaleur en régime transitoire, la conductivité thermique peut être calculée. L'avantage de la méthode du fil chaud est qu'elle ne nécessite pas la connaissance de la capacité calorifique de l'échantillon.

Le système peut être décrit en utilisant une géométrie cylindrique infinie, dont l'axe est le fil chauffant de la sonde. La résolution de l'équation de la chaleur permet alors de déterminer λ^* à partir des conditions opératoires et de la variation de la température en fonction du temps.

Lorsque le temps d'acquisition est suffisamment long, on considère que l'équation A-10 représente correctement le thermogramme expérimental.

$$\Delta T = \frac{P}{4\pi\lambda^*} \ln(t) + \frac{P}{4\pi\lambda^*} \ln\left(\frac{4\lambda^*}{1,781\rho c_p R_s^2}\right) \quad \text{Equation A-10}$$

ΔT : échauffement au niveau du thermocouple, à une distance R_s du fil chauffant

P : puissance linéique du créneau de chauffage du fil de la sonde (W.m^{-1})

λ^* : conductivité thermique effective du milieu caractérisé ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

t : temps mesuré à partir du créneau de chauffage (s)

ρ : masse volumique de l'échantillon (g.cm^3)

c_p : capacité calorifique de l'échantillon ($\text{J. kg}^{-1} . \text{K}^{-1}$)

R_s : rayon de la sonde (m)

Un exemple de thermogramme obtenu est représenté à la figure A-11. Comme on peut le voir, la détermination de λ^* est effectuée avec le calcul de la pente de la régression linéaire du tracé de Δt en fonction de $\ln(t)$ (pour $\ln(t) > 3$), Q étant connu.

L'échelon de chauffage de puissance utilisé dans le cadre des mesures est de 0,05 W avec une durée de chauffe de 180 secondes, la longueur de la sonde est de 80 mm.

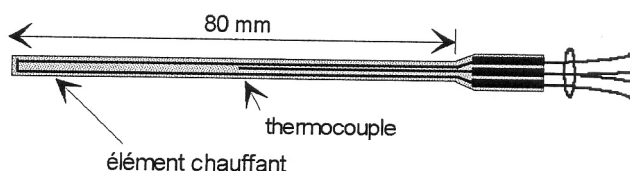


Figure A-10 : Schéma de la sonde fil chaud (hot-wire)

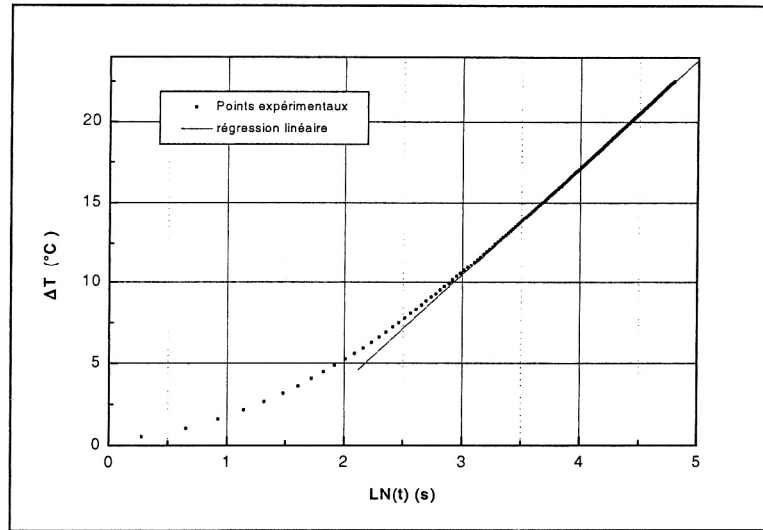


Figure A-11 : Exemple de thermogramme obtenu par la méthode du fil chaud

A4.2. Modèle de conduction gazeuse de Knüdsen

Afin d'expliquer l'évolution de la figure III-28, il est nécessaire de rappeler l'expression théorique de la conductivité thermique d'un gaz. Les transferts thermiques par conduction dans une phase gazeuse s'effectuent par chocs entre molécules. Lorsque le gaz est libre, c'est-à-dire lorsque les interactions avec une autre phase sont négligeables devant celles existantes entre les molécules gazeuses le constituant, sa conductivité thermique (noté λ_g) est donnée de manière générale par l'équation A-11. λ_g dépend de la nature chimique, des conditions de pression et de température.

$$\lambda_g = A \cdot \frac{T^{1/2}}{M^{1/2} \cdot \omega^2} \quad \text{Equation A-11}$$

A : constante

T : température (K)

M : masse molaire du gaz (g. mol⁻¹)

ω : diamètre des molécules de gaz considérées sphériques (m)

Le libre parcours moyen (noté l_{pm}) est défini comme la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs successifs. Il dépend de la température, de la pression et de la taille des molécules de gaz (Equation A-12).

$$l_{pm} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot P \cdot \omega^2} \quad \text{Equation A-12}$$

k_B : constante de Boltzmann (1.38.10⁻²³ J.K⁻¹)

T : température (K)

P : pression du gaz (N.m⁻²)

ω : diamètre des molécules de gaz considérées sphériques (m) ($\omega = 3.66.10^{-10}$ m pour l'air)

Le libre parcours moyen (l_{pm}) de l'air pour une température de 20 °C est fonction de la pression selon la relation $l_{pm} = 0,0068/P$. Ainsi à 20 °C et 1 bar, le l_{pm} de l'air est d'environ 70 nanomètres.

Lorsque le gaz se trouve confiné dans un espace de dimension caractéristique de l'ordre de grandeur de l_{pm} , les interactions avec la matière peuvent devenir non négligeables voire prépondérantes. La théorie cinétique des gaz établit une relation entre la conductivité thermique du gaz libre (λ_g) et celle du même

gaz confiné dans un volume de dimension caractéristique noté δ . La conductivité thermique du gaz confiné (notée $\lambda_{g,\delta}$) s'exprime alors à partir du **paramètre de Knüdsen (K_n)**. Ce nombre sans dimension est défini comme le rapport du libre parcours moyen par la dimension caractéristique représentative du volume où le gaz est confiné (δ), tel que le diamètre des pores. L'expression de $\lambda_{g,\delta}$ est donnée à l'équation A-13.

$$\lambda_{g,\delta} = \frac{\lambda_g}{1+2a.K_n} \quad \text{Equation A-13}$$

$\lambda_{g,\delta}$: conductivité thermique du gaz confiné ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

λ_g : conductivité thermique du gaz libre ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

K_n : paramètre de Knüdsen ($k_n = l_{pm}/\delta$)

a : constante d'accommodation qui dépend de la nature du gaz (pour l'air $a = 1,5$)

Il est possible de constater à partir des deux dernières équations que $\lambda_{g,\delta}$ peut être modifiée en agissant sur la pression et les tailles de confinement. Ainsi, l'effet Knüdsen est à l'origine des points d'inflexion observés sur les courbes expérimentale précédentes.

A titre d'illustration, les courbes calculées des conductivités gazeuse de l'air pour cinq dimensions de confinement différentes sont représentées à la figure A-12. Il est possible de remarquer que plus l'espace de confinement (δ) est grand, plus la chute de la conductivité thermique intervient pour une pression basse.

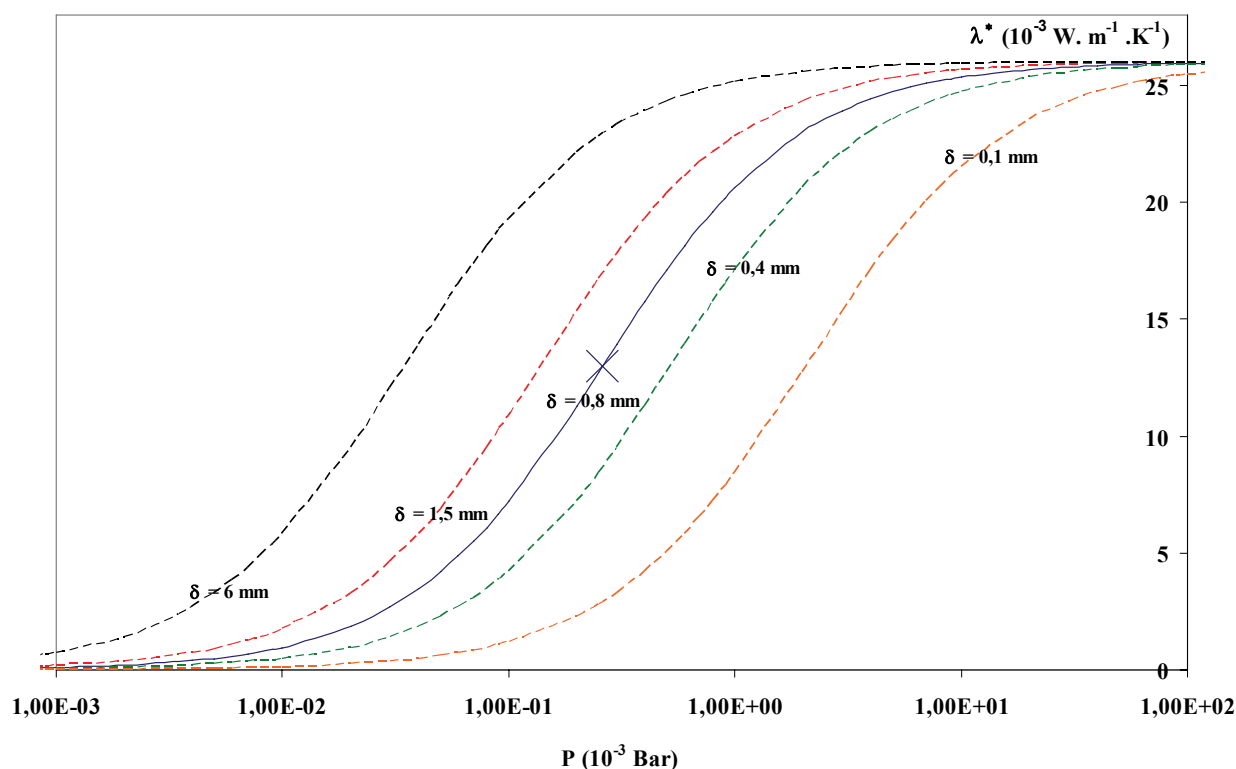


Figure A-12: Evolution de la conductivité thermique de l'air en fonction de la pression pour différentes dimensions de confinement

A-5. Communication pour le 7th European Symposium on Electrochemical Engineering (7thEEE)

Nanostructured carbons from cellulose aerogels for PEM-FC electrodes: elaboration and electrochemical characterization

Fischer Florent^{a*}, Guilminot Elodie^b, Chatenet Marian^b, Rigacci Arnaud^a, Berthon-Fabry Sandrine^a, Chainet Eric^b and Achard Patrick^a.

^aEcole des Mines de Paris, Center for Energy and Processes,
FRE CNRS 2861, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

^bLaboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des matériaux et des Interfaces - ENSEEG
UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

Keywords: cellulose, carbon aerogel, PEM FC, electrodes.

1. Introduction

Various studies mentioned the use of carbon aerogels as electrode materials for Proton Exchange Membranes Fuel Cells (PEMFC) in a recent past (Gloria et al., 2001). Carbon aerogels consist of nanostructured materials, and exhibit peculiar internal textures (high specific area, tailored pore size distribution, ...) of great interest for such applications. These nanoporous materials classically result from the pyrolysis of organic aerogels, which are generally based on supercritical drying of resorcinol-formaldehyde gels (Pekala et al., 1998). We are developing and testing PEM-FC electrocatalysts using nanostructured carbon materials obtained via pyrolysis of a new family of organic aerogels based on cellulose. This paper focuses on the evaluation of such "green" materials together with the analysis of their aptitude to be used as electrode materials in PEM-FC. We first present the elaboration steps, from the carbon aerogels (including sol-gel synthesis, supercritical CO₂ drying and pyrolysis) to the platinum-impregnated composite. The adjunction of platinum nanoparticles at the surface of the carbon aerogel is undertaken using the impregnation/electrochemical reduction procedure, already attempted for classical carbon blacks (Antoine and Durand, 2000). Then, we summarise preliminary results from texture (BET surface, pore volumes) to electrochemical behaviour (active area of platinum - linked to the amount of deposited Pt and eventually the presence of pollutants - and kinetic parameters towards the oxygen reduction reaction).

2. Experimental

2.1 Elaboration

2.1.1 Sol-gel synthesis and drying

Organic aerogels are classically prepared by sol-gel synthesis followed by extraction of the remaining solvent using supercritical carbon dioxide (Brinker and Scherer, 1990). In the present paper, the gels synthesis is based on the formation of urethane bondings through addition reactions between cellulose acetate and isocyanate (Tan et al., 2001). Our sol gel system is based on the reaction of cellulose acetate with a poly-functional isocyanate (MDI, functionality= 2.7). For this purpose, we dissolved commercial cellulose acetate (from Aldrich, Mn = 50000) with an acetyl substitution degree (DS) equals to 2.4 in acetone. In solution, the unreacted hydroxyl groups can further react with MDI to cross-link. Extra-dry acetone (water content inferior to 0.02%) was used in order to prevent any reactions between isocyanate groups and water. Gelation requires the using of a catalyst. Dibutyltin dilaurate was chosen for its adequate catalytic activity towards urethane bondings formation. An associated sol-route process was performed at room temperature under slow mechanical stirring. In the present study we have fixed the cellulose acetate concentration (defined as mass ratio between cellulose acetate and solvent, indexed as %_{cell} and equal to 10%) and catalyst concentration (defined as the mass ration between catalyst and reagents and equal to 5%). We have only varied the mass ratio between cellulose acetate and isocyanate

(indexed as C/I). Corresponding gelation times were noted t_g (table 1). During the syneresis stage, the gels were washed three times with pure acetone. Then, they were aged for 7 days at room temperature. Finally, the gels were dried in supercritical conditions of CO₂. They were first washed under supercritical flow of CO₂ (80 bars and 40°C). When the whole liquid phase was recovered, CO₂ was vented out slowly (0.05 bar/min) and isothermally (40°C). The present paper is focused on two organic aerogels family noted OA1 and OA2 (table 1).

2.1.2 Pyrolysis

Carbon aerogels were obtained after pyrolysis of the organic aerogel at 750°C in flowing nitrogen (3 L.min⁻¹) with a low temperature rate (4°C/min). The two corresponding carbon counterparts (noted CA1 and CA2) were obtained from the organic precursors described before.

2.1.3. Carbon activation, impregnation and reduction

The carbon aerogel was grounded in an agate mortar into particles of a few micrometers (μm) as observed by scanning electron microscopy. Some samples have been thermally activated in CO₂ atmosphere at 800°C or 900°C for 1 hour, and then cooled in CO₂ for 1 hour. The resulting powder was suspended in a 0.1 M H₂PtCl₆ solution. The diluted platinum salt used for the impregnation leads to a 20%_w of platinum in the carbon aerogel. As the aerogels are hydrophobic, isopropanol was added in following ratio: 50 mg of carbon aerogel, 0.5 mL of H₂PtCl₆, 1 mL of ultra pure water and 1.5 mL of isopropanol. The solution was kept under magnetic stirring during 24 to 48 hours to complete the anionic (PtCl₆²⁻) adsorption. After impregnation, the platinum salt was reduced electrochemically as described by Antoine (2000).

2.2 Structural Characterization

Mercury pycnometries were performed in order to determine the materials bulk density (ρ_b) and total porous volume (V_p). Nitrogen physisorption measurements were performed on a Sorptomatic 1990 apparatus. The BET surface (S_{BET}) was calculated over the relative pressure (P/P_0) range of 0.09 to 0.25 (Gregg and Sing, 1982). The mesoporous volume (V_{meso}) was calculated over the relative pressure range of 0.3 to 1 using the Barrett, Joyner and Halenda (BJH) method (Barrett et al., 1951). While the microporous volume (V_{micro}) was calculated with the Horvath–Kawazoe (HK) model over the relative pressure range of 0 to 0.2 (Horvath and Kawazoe, 1983). Finally, transmission electron microscopy was used to observe the CA internal structure.

2.3 Electrochemical Characterization

The electrochemical cell, the apparatus, the solutions and the experimental conditions were the same as described by Antoine (2000). The active area of platinum was determined for all materials using coulometric measurements with two different molecular probes: $S_{\text{Pt}}(\text{H})$ is obtained by hydrogen adsorption/desorption coulometry and $S_{\text{Pt}}(\text{CO})$ is given by carbon monoxide-stripping coulometry as described by Marie (2004). Oxygen reduction reaction (ORR) voltammetry experiments are obtained under the same conditions as Marie (2004). Two kinetic parameters are considered to evaluate the Platinum/Carbon aerogel (Pt/C) activity: the Tafel slope b and i_{600} , the current density measured at 0.6 V/SCE. This rate parameter is more representative of the ORR kinetics than the exchange current density i_0 . This potential corresponds to a 0.39 V ORR overpotential in molar sulfuric acid, a value that is classically monitored in a PEMFC cathode at practical current densities. All current density values were related to either the active area or the mass of platinum.

3. Results and discussions

3.1 Process

3.1.1 Gelation, shrinkage and density

The kinetics of gelation clearly depends on the quantity of crosslinker in the solution. Increasing C/I decreases strongly the gelation time (table 1). C/I also governs the volume shrinkage observed during syneresis (defined as the ratio between the volume loss and the initial gels volume and noted % τ_s). In that

case, increasing C/I yields lower volume shrinkage (Table 1). Supercritical drying appears as the main source of densification of the organic material. Indeed, the volume shrinkage is about 80% between the wet gel (after syneresis) and the corresponding aerogel. It can be noted that this high shrinkage ratio does not depend on the formulation of the sol for the investigated families. At the end, the bulk densities of the dry materials are high (Table 1). OA1 samples appear logically denser than OA2 because of the higher concentration of reactants in solution and larger syneresis shrinkage.

Reference	% _{cell}	C/I	t _g (min) ± 0.5	%τ _s	ρ _b (g/cm ³) (± 0.05)
OA1	10	1	17	21%	0,76
OA2	10	10	50	0%	0,40

Table 1. Composition of sols, gelation time (tg), shrinkage during syneresis (%τ_s) and density (ρ_b).

3.1.2 Mass loss

We measured total mass losses during the pyrolysis step of the organic aerogels. We noted a significant difference in mass losses between the two organic families. The highly reticulated aerogels underwent a lower mass loss during carbonisation (65%) than the low-reticulated aerogel (80%). Activation treatment under CO₂ also led to a loss weight varying with the CA samples: 15% at 800°C and 25% at 900°C for CA1, 20% at 800°C and 30% at 900°C for CA2.

3.2 Texture

3.2.1 Organic aerogels

The results obtained via nitrogen adsorption show that the final density of the material clearly influences its internal texture. Dense materials (OA1) present much lower porous volumes and specific area than lighter ones (OA2), as illustrated in Table 2.

Reference	V _p (cm ³ /g) (± 0.2)	S _{BET} (m ² /g) (± 10)	V _{meso} (cm ³ /g) (± 0.02)	V _{micro} (cm ³ /g) (± 0.02)
OA1	0,6	232	0,174	0,027
OA2	1.8	250	0,985	0,106

Table 2. Total porous volumes, BET surfaces, mesoporous and microporous volumes of organic aerogels

3.2.2 Carbon aerogels

The TEM pictures highlight the materials nano-scale structuration (figure 1). Indeed, CA2 samples apparently consist of small spherical particles (with characteristic diameter between 15 and 30 nm). This nano-scale structuration is in accordance with the high specific surface area value obtained by nitrogen adsorption (table 3). Furthermore, carbon materials coming from cellulose precursors present low bulk density (0.16 g/cm³ measured by mercury pycnometry for CA2, table 3). The corresponding total porous volume (calculated using a carbon density equal to 1.88 g/cm³ (Kinoshita, 1988, p. 63)) is found to be high (5.7 cm³/g). Besides, mesopores and micropores represent only 10% of the total porosity. The characterisation results for CA1 before activation were totally different. Nitrogen adsorption could not be performed on this carbon aerogel. The porosity of the corresponding materials is certainly closed and prevents nitrogen from penetrating the porous network.

Reference	ρ _b (g/cm ³) (± 0.05)	V _p (cm ³ /g) (± 0.2)	S _{BET} (m ² /g) (± 10)	V _{meso} (cm ³ /g) (± 0.02)	V _{micro} (cm ³ /g) (± 0.02)
CA1	0,23	3,8	-	-	-
CA2	0,16	5,7	429	0,428	0,203

Table 3. Bulk density, porous volume, BET surface, mesoporous and microporous volumes of carbon aerogels

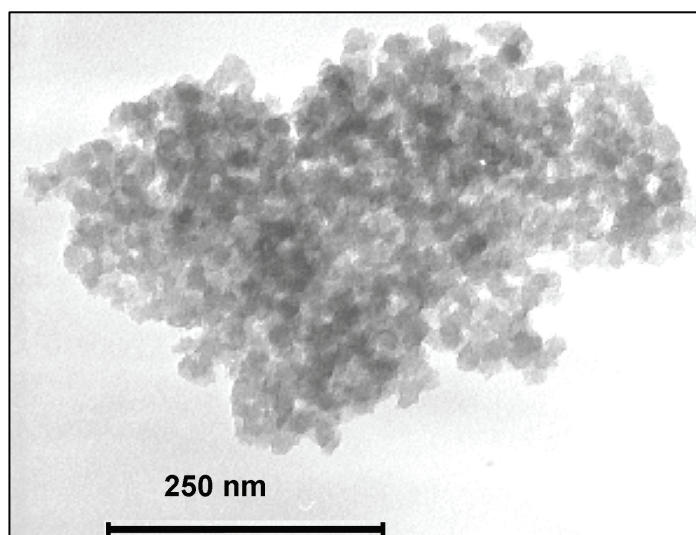


Figure 1. CA2 TEM micrograph

3.2.3 Post-treated carbon aerogels

The carbon particle size, after the crushing of the raw CA samples, was determined by scanning electron microscopy. It ranged from a few μm up to several tens μm for CA2. The CA1 particles were larger, some reaching a hundred μm . So the crushing in agate mortar is not optimized so far, but nevertheless is sufficient for electrochemical characterization. On the activated and platinized (20%_{wt}) CA1 aerogel, practically no Pt particles were observed. On the contrary, Pt particles are detected in the activated and platinized (20%_{wt}) CA2 aerogel (Figure 2a). The diffraction fringes of platinum (figure 2b) are spaced of 0.25nm ($d=2.27\text{\AA}$ according to powder diffraction files JCPDS). The Pt particles are heterogeneously situated in the carbon aerogel (figure 2a). However, most of the Pt particles are small (2-5nm), but we have also noticed the presence of few aggregates (10-30nm). A platinum particle size distribution is given in figure 3. This graph is based on calculations by photo interpretations on several high-resolution TEM micrographs.

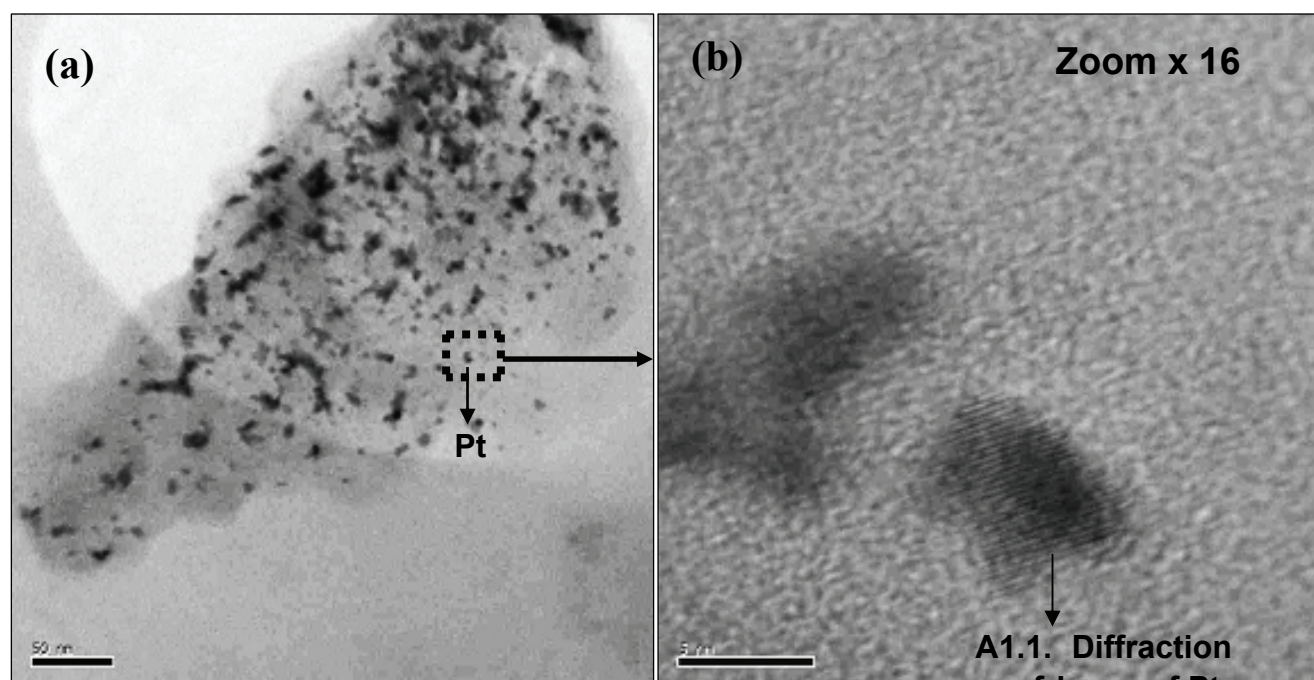


Figure 2. High Resolution-TEM observations on CA2 (activated at 800°C and 20%_{wt} supported platinum): (a) $\times 50\,000$ and (b) $\times 800\,000$.

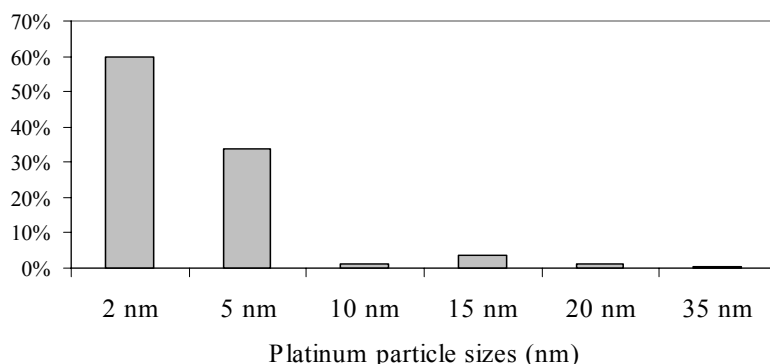


Figure 3. Distribution of Pt particle sizes on CA2 sample.

3.3 Platinum active area

Electrochemical measurements on CA1 confirm almost that no Pt was inserted. Our TEM observations are in agreement with our previous conclusions for BET results: the porosity is closed and very little carbon area enables Pt particles “fixation” at the surface. The electrochemical results on CA2 are more promising (table 4). Consequently, the majority of the measurements were carried out on CA2 activated at 800°C. Some results gave great Pt active area: 3cm² with hydrogen probe and 5.5cm² with CO probes; these values are close to those measured with a commercial Pt/Vulcan sample (table 4). The area measured with hydrogen probe is always lower than that measured with CO probe: the poisons (hydrocarbons or solvents) that could originally be adsorbed on the platinum surface are “displaced” by the stronger CO-adsorption (Holscher and Sachtler, 1966; Marie et al., 2004). $S_{Pt}(CO)$ is then more reliable than $S_{Pt}(H)$. From the values of table 4, we decided to continue the investigations on aerogel CA2 to use it as a PEMFC electrocatalyst. On the contrary, the CA1 aerogel is not adapted for use in PEMFC with present state.

Material	$S_{Pt}(H)$ cm ²	$S_{Pt}(CO)$ cm ²
Vulcan XC72 / Pt	3,7	7,1
E-TEK C / Pt (20% _{wt} Pt)	8,5	10
CA2 activated at 800°C	0,01 – 3	0,1 - 5,5
CA2 activated at 900°C	0,3	0,5
CA1 activated at 900°C	No peak	Negligible peak: not measurable

Table 4. Platinum active area of carbon supported Pt aerogels and commercial materials

3.4 Catalytic activity

As already published (Antoine and Durand, 2000), we used ORR as a mean to characterize the Pt/C activity for PEMFC use. The kinetic parameters are determined from quasi-steady-state voltammograms (Figure 4a), after calculation of i_k which represent the current in the absence of any mass transfer in the

solution, from $i_k = \frac{i \cdot i_l}{i_l - i}$ where i_l is the limiting current as described in Bard and Faulkner (1980), which

leads to the corresponding Tafel plots corrected from diffusion limitation (Figure 4b). The ORR kinetic parameter values, directly originating from such Tafel plots, are given in table 5 for the various electrocatalysts. The comparison between the different materials lies on the Tafel slope b , and current density at 0.6 V/ECS i_{600} , values (Marie and al., 2004).

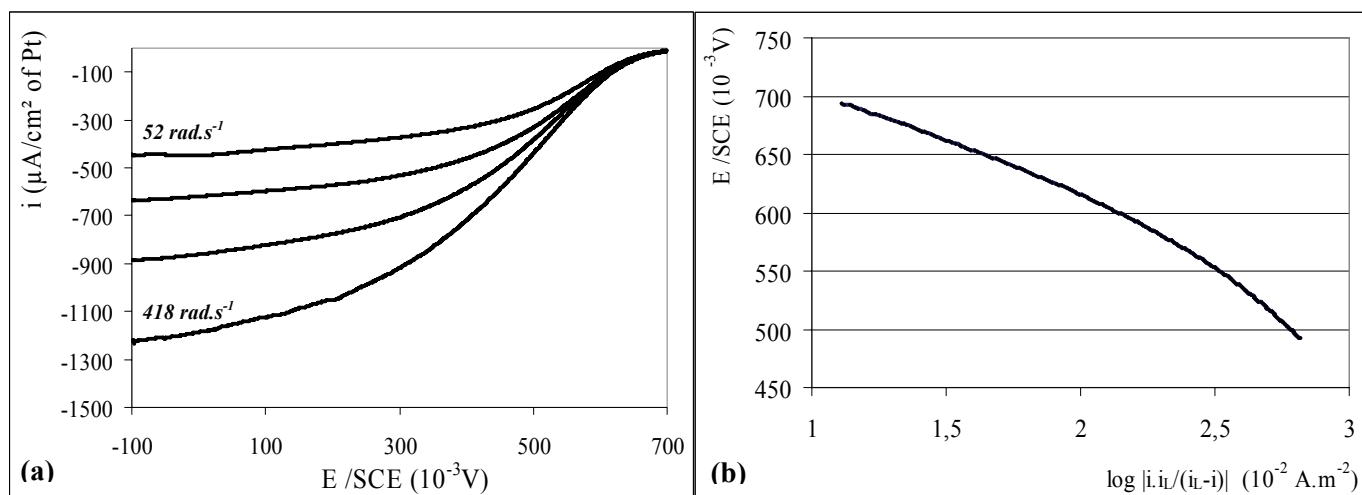


Figure 4. ORR experiments at 25°C on CA2 supported Pt in 1M sulfuric acid: (a) quasi-steady-state voltammograms at 10^{-3}V.s^{-1} at rotation rates of 52, 105, 209 and 418 rad.s^{-1} ; (b) Tafel slope for geometric current densities.

Material	i_{600} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	b mV dec^{-1}
Vulcan XC72 / Pt	30	75
E-TEK C / Pt (20% _{wt} Pt) (Antoine, 1998)	15	65
CA2 activated at 800°C	15 - 35	75 - 88
CA2 activated at 900°C	90 ± 15	90

Table 5. Kinetics parameters for carbon supported Pt aerogels and commercial materials

The Tafel slopes absolute values for CA2 are around $0.080 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$ (table 5), which is close to the values generally reported in the literature for ORR on carbon supported platinum nanoparticles, considering a classical mechanism involving 4 electrons per oxygen molecule (0.070 V dec^{-1}) (Damjanovic and Brusic, 1967; Tarasevich 1973). Nevertheless the small quantities of Pt, the currents measured with CA2 remain of the same order of values as commercial materials (table 5). These results confirm that the CA2 aerogel is a material adapted and promising for the PEMFC.

4. Conclusion

New nanostructured carbons have been developed through pyrolysis of organic aerogels based on supercritical drying of cellulose acetate gels. The activated and platinized carbon aerogels prepared from this new family of organic precursors led to promising electrocatalyst materials for PEM-FC application. Indeed, compared to commercials, they seem efficient according to the oxygen reduction reaction. Coming optimisation of the present work will be performed on this basis.

References

- Antoine, O., Durand, R., 2000, J. Applied Electrochem. 30, 839.
 Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, J. Wiley and Sons
 Eds., New York, 291.
 Barrett, E.P., Joyner L.G. and P.P.J. Halenda, 1951, J. Am. Chem. Soc. 73, 373.
 Brinker, C.J., Scherer G.W., 1990, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, London.
 Damjanovic, A., Brusic, V., 1967, Electrochim. Acta 121, 615.
 Glora, M., Wiener, M., Petricevic, R., Pröbstle, H. and J. Fricke, 2001, Journal of Non-Crystalline Solids 285, 283.
 Gregg S.J. and K.S.W. Sing, 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York.

- Holscher, A.A., Sachtler, W.M.H., 1966, Discuss. Faraday Soc. 41, 29.
- Horvath, G. and K. Kawazoe, 1983, J. Chem. Eng. Jpn., 16.
- Kinoshita K., 1988, Carbon : electrochemical and physicochemical properties, Wiley, New York.
- Marie, J., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Chatenet, M., Pradourat, A., Chainet, E., 2004, J. of Non-crystalline Solids 350, 88.
- Pekala, R. W., Farmer, J. C., Alviso, C. T., Tran, T. D., Mayer, S. T., Miller, J. M. and B. Dunn, 1998, Journal of Non-Crystalline Solid 225, 74.
- Tan, C., Fung, B. M., Newman, J. K., Vu, C., 2001, Advanced materials 13, 644.
- Tarasevich, M. R., 1973 Elektrokhim. 9, 599.

Acknowledgements

The authors are grateful for financial support from the European Commission (European FP6 project AEROCELL, contract 50588-1). They also gratefully acknowledge Pierre Ilbizian (CEP/ENSMP) for supercritical drying, Michel Perrin (CEMEF/ENSMP) for TEM micrograph, Bernard Simon (SAFT) for mercury pycnometry measurements and FhG-IAP (Natural polymer division) for nitrogen adsorption measurements.

Références bibliographiques

- [1] Roland E, Kleinschmit P., 1996, **Zeolithes**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Wiley.
- [2] Dauphin Y., 2006, **Biomining**, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2nd ed. Wiley.
- [3] Brinker CJ., Scherrer GW, 1990, **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press.
- [4] Hüsing N, Schubert U, 2002, **Aerogels**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed. Wiley.
- [5] Phalippou J, Kocon L, 2004, **Elaboration des gels et des Aérergels**, J2230, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [6] Phalippou J, Kocon L, 2004, **Aérergels: Aspects fondamentaux**, AF 3609, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [7] Kistler, S.S., 1932, **Coherent Expanded aerogels**, J. Phys. Chemistry 36, 52.
- [8] Rouquérol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pericone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K., 1994, **Recommendation for the characterization of porous solids**, Pure Appl. Chem. 66, 1739.
- [9] Ayral, A., Phalippou, J., Woignier, T., 1992, **Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry**, Journal of materials science 27, 1166.
- [10] Gregg S.J. and Sing K.S.W., 1982, **Adsorption, Surface Area and Porosity**, Academic Press, New York.
- [11] Barrett E.P., Joyner L.G. and P.P.J. Halenda, 1951, **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms**, J. Am. Chem. Soc. 73, 373.
- [12] Dubinin M.M., 1960, **The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for adsorbents with Energetically Non-uniform Surfaces**, Chem. Rev. 60, 235.
- [13] Scherer G.W., Smith D.M., Stein D., 1995, **Deformation of aerogels during characterization**, J. Non-Cryst. Solids 186 , 309.
- [14] Reichenauer G., Scherer, G.W., 2001, **Nitrogen sorption in aerogels**, Journal of Non-Crystalline solids 285, 167.
- [15] Washburn E. W., 1921, **The dynamics of capillary flow**, Phys. Rev. 17, 273.
- [16] Duffours L., Woignier T., Phalippou J., 1996, **Irreversible volume shrinkage of silica aerogels under isostatic pressure**, J. Non-Cryst. Solids 194 , 283.
- [17] Pirard R., 2000, **Etude de la texture des matériaux hyper poreux par porosimétrie au mercure**, Thèse de doctorat, Université de Liège.
- [18] Pirard, R., Blacher, S., Brouers, F., Pirard, J.P., 1995, **Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels**, Journal of material research 10, 2114.
- [19] Pirard, R., Rigacci, A., Maréchal, J.C., Quenard, D., Chevalier, B., Achard, P., Pirard, J.P., 2003, **Characterization of hyperporous polyurethane-based gels by non-intrusive mercury porosimetry**, Polymer 44, 4881.
- [20] Sing K.S.W., 1982, **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**, Pure and Appl. Chem. 54, 2201.
- [21] Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E., 1938, **Adsorption of gases in multimolecular layers**, Journal of the American Chemical Society 60, 309.

- [22] Ponton A., Warlus S., Griesmar P., 2002, **Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides**, J Colloid Interface Sci, 249, 209.
- [23] Anglaret E., Hasmy A., Jullien R., 1995, **Effect of container size on gelation time: experiments and simulations**, Physical review letters 75, 4059.
- [24] Stein D.J., Maskara A., Haereid S., Anderson J., Smith D.M., 1994, **Contact angle measurement and its application to sol-gel processing**, Better ceramics through chemistry VI, Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 643.
- [25] Lide D.R., 2002, **Handbook of chemistry physics**, CRC press.
- [26] Smith D.M., Scherer G.W. and Anderson J.M., 1995, **Shrinkage during drying of silica gel**, Journal of Non-Crystalline Solids 188, 191.
- [27] Bisson A., Rigacci A., Lecomte D., Rodier E., Achard P., 2003, **Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques**, Drying Technology 21, 593.
- [28] Perrut M., 1999, **Extraction par fluide supercritique**, J 2270, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [29] Pajonk G.M., 1989, **Drying methods preserving the textural properties of gels**, Revue de Physique appliquée 24, C4-13.
- [30] Bommel M.J., Haan A.B., 1994, **Drying of silica gels with supercritical carbon dioxide**, Journal of Materials Science 29, 943.
- [31] Francis A.W., 1954, **Ternary systems of liquid carbon dioxide**, J. Phys. Chem. 58, 1099.
- [32] Scherer G.W., 1994, **Stress in aerogel during depressurization of autoclave: I. Theory.**, J. Sol-Gel Sci. Techn., 3, 127.
- [33] Woignier T., Scherer G.W., Alaoui A., 1994, **Stress in aerogel during depressurization of autoclave : II. Silica gels**. J. Sol-Gel Sci. and Techn., 3 ,141.
- [34] Livage J., Henry M., Sanchez C., 1988, **Sol-gel chemistry of transition metal oxides**, Progress in solid-state chemistry 18, 259.
- [35] Teichner S.J., Nicolaon G.A., Vicarini M.A., 1976, **Inorganic oxide aerogel**, Adv. Coll. Interf. Sci. 5, 245.
- [36] Smith D.M., Ackerman W.C., Maskara A., 1999, **Compositions and insulation bodies having low thermal conductivities**, US Patent n° 5 877 100, Cabot Corporation.
- [37] Bisson A., Rigacci A., Achard P., De Candido M., Florent P., Pouleyrn G., Bonnardel P., 2006, **Preparation of silica xerogels**, FR 2873677, Armines.
- [38] Pope E.J.A., Mackenzie J.D., 1986, **Sol-gel processing of silica II : the role of the catalyst**, J. Non-Cryst. Solids 87, 185.
- [39] Iler R.K., 1979, **The chemistry of silica**, John Wiley & Sons, 462.
- [40] Scherer G.W., Swiatek R.M., 1989, **Measurement of permeability II. Silica gel**, Journal of Non-Crystalline Solids 113, 119.
- [41] Hüsing N., Schubert U., 1998, **Aerogels - Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties**, Angewandte Chemie International Edition 37, 22.
- [42] Scherer G.W., Hdach H., Phalippou J., 1991, **Thermal expansion of gels : a novel method for measuring permeability**, Journal of Non-Crystalline Solids 130, 157.
- [43] Phalippou J., Woignier T., Prassas M., 1990, **Glasses from aerogels. Part I: The synthesis of monolithic aerogels**, J. Mater. Sci. 25, 3111.
- [44] Pekala, R.W., 1989, **Organic Aerogels from polycondensation of resorcinol with formaldehyde**, J. Mater.Sci. 24, 3221.
- [45] Pekala R.W., Kong F.M., 1989, **A synthetic route to organic aerogels - Mechanism, structures and properties**, Rev. Phys. Appl. 24, 33.

- [46] Pekala, R.W., 1989, **Low density resorcinol-formaldehyde aerogels**, U.S. Patent 4 873 218, U.S. Department of Energy.
- [47] Pekala R.W., 1991, **Low density resorcinol-formaldehyde aerogels**, U.S. Patent 4 997 804, U.S. Department of Energy.
- [48] Biesmans, G., 1999, **Polyisocyanate based aerogels**, U.S. Patent 5 990 184, Imperial Chemical Industries.
- [49] Biesmans G., Randall D., Francais E., Perrut M., 1998, **Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance**, Journal of Non-Crystalline Solids 225, 36.
- [50] Rigacci A., Marechal J.C., Repoux M., Moreno M., Achard P., 2004, **Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulation**, Journal of non-crystalline solids 350, 372.
- [51] Woods G., 1990, **The ICI Polyurethanes book**, 2th ed. Wiley.
- [52] Dieterich D., Uhlig K., 2000, **Polyurethanes**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Wiley.
- [53] Marotel Y., 2000, **Polyuréthannes**, AM3425, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [54] Luo S.G., Tan H.M., Zhang J.G., Wu Y.J., Pei F.K., Meng X.H., 1997, **Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate and their combination in polyurethane-forming reaction**, Journal of applied polymer science 65, 1217.
- [55] Frisch K.C., Reegen S.L., Floutz W.V., Olivier J.P., 1967, **Complex formation between catalysts, alcohols, and isocyanates in the preparation of urethanes**, Journal of applied polymer science part A: polymer chemistry 5, 35.
- [56] Reegen S.L., Frisch K.C., 1970, **Isocyanate-catalyst and hydroxyl-catalyst complex formation**, Journal of applied polymer science part A: polymer chemistry 8, 2883.
- [57] Abbate F.W., Ulrich H., 1969, **Urethane: organometallic catalysis of the reaction of alcohols with isocyanates**, Journal of applied polymer science 13, 1929.
- [58] Baker W.B, Gaunt J., 1949, **The mechanism of the aryl isocyanates with alcohols and amines. Part III. The base-catalysed reaction of phenyl isocyanate with alcohols**, Journal of the chemical society, 9.
- [59] Baker W.B, Davies M.M., Gaunt J., 1949, **The mechanism of the aryl isocyanates with alcohols and amines. Part IV. The evidence of infra red absorption spectra regarding alcohol-amine association in the base-catalysed reaction of phenyl isocyanate with alcohols**, Journal of the chemical society, 24.
- [60] Flynn K.G., Nenortas D.R., 1963, **Kinetics and mechanism of the reaction between phenyl isocyanate and alcohols. Strong base catalysis and deuterium effects**, Journal of Organic Chemistry 28, 3527.
- [61] Farkas A., Strohm P.F., 1965, **Mechanism of Amine-Catalyzed Reaction of Isocyanates with Hydroxyl Compounds**, Ind. Eng. Chem. Fundam. 4, 32.
- [62] Borsus J.M., Merckaert P., Jérôme R., Teyssier Ph., 1982, **Catalysis of the reaction between isocyanates and protonic substrates. II Kinetic study of the polyurea foaming process catalysed by a series of amino compounds**, Journal of applied polymer science 27, 4029.
- [63] Alfred D., Bertoniére R., Brown R. M., Chanzy H., Gray D., Hattori K., Glasser W., 2003, **Cellulose**, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley.
- [64] Krassig H., Schurz J., 2002, **Cellulose**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, Wiley.

- [65] Payen A., 1838, **Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux**, Compt. Rend. 7, 1052.
- [66] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., 1998, **Comprehensive Cellulose Chemistry, volume 1, Fundamentals and analytical methods**, Wiley.
- [67] Lesec J., 1996, **Masses molaires moyennes**, A3060, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [68] Lesec J., 1994, **Chromatographie par perméation de gel/ chromatographie par exclusion stérique**, P1465, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [69] Kroon-Batenburg LMJ., Kroon J., Nordholt MG, 1986, **Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibres**, Polym. Commun. 27, 290.
- [70] Attala, R.H., 1984, **Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms**, Science, 223.
- [71] Attala, R.H., 1985, **Studies of polymorphy in native cellulose**, Papermaking raw materials, 59.
- [72] Lapointe R. E., 2000, **Précis de chimie de la cellulose**, 2nd edition, CCDMD.
- [73] Davidson G. F., 1934, **The dissolution of chemically modified cotton cellulose in alkaline solutions Part 1- In solutions of sodium hydroxide at temperature below the normal**, Journal of the textile institute 25, T174.
- [74] Davidson G. F., 1936, **The dissolution of chemically modified cotton cellulose in alkaline solutions Part 2- A comparison of the solvent action of solutions of lithium, sodium, potassium and tetramethylammonium hydroxides**, Journal of the textile institute 27, T112.
- [75] Hinterholzer P., 1993, **Cellulose solution in water and NMMO**, US Patent 5 189 152.
- [76] Cuculo J.A., Hudson S.M., 1983, **Preparation of cellulose films or fibers from cellulose solutions**, US Patent 4 367 191.
- [77] Jacobasch B., 1984, **Oberflächen faserbildender polymere**, Berlin: Akademieverlag.
- [78] Fink H.P., Phillip B., Zschunke C., Hayn M., 1992, **Structural changes of LODP cellulose in the original and mercerized state during enzymatic hydrolysis**, Acta Polym. 43, 270.
- [79] Fink H.P., Walenta E., 1994, **Papier(Darmstadt)** 48, 739.
- [80] Balser K., Hope L., Eeicher T., Wandel M., Astheimer HJ., Steinmeir H., 2000, **Cellulose Esters**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Editions Wiley.
- [81] Rustemeyer P., 2003, **Cellulose acetates: properties and applications**, Macromolecular symposia 208, Wiley.
- [82] Groupe français d'étude et d'application des polymères (GFP), 2000, **Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire Vol 13 : Les polymères naturels: structures, modifications, applications**, Edition Strasbourg.
- [83] Gedon S., Fengi R., 2000, **Cellulose esters (organic esters)**, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Editions Wiley.
- [84] Norme ASTM D1343, 2000, **Test method for viscosity of cellulose derivatives by ball-drop method**.
- [85] Norme ASTM D5897-96, 2001, **Determination of percent hydroxyl on cellulose esters by potentiometric titration – alternative method**.
- [86] Goebel K.D., Berry G.C., Tanner D.W., 1978, **Properties of cellulose acetate. III. Light scattering from concentrated solutions and films. Tensile creep and desalination studies on films**, Journal of polymer science: polymer physics edition 17, 917.
- [87] Schulz L., Seger B., Burchard W., **Structures of cellulose in solution**, Macromolecular chemistry and physics 201, 2008.
- [88] Flory P.J., 1974, **Gels and gelling processes**, Disc. Faraday Soc. 57, 7.

- [89] Flory P.J., 1953, **Principles of polymer chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, New York.
- [90] Stockmayer W.H., 1943, **Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers**, J. Chem. Phys. 11, 45.
- [91] Kavanagh G.M. and Ross-Murphy S.B., 1998, **Rheological characterisation of polymer gels**, Progress in Polymer Science 23, 533.
- [92] De Gennes P.G, 1979, **Scaling concepts in polymer physics**, Cornell University Press, Ithaca New York.
- [93] Stockmayer W.H., 1944, **Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. II. General cross linking**, J. Chem. Phys. 12, 125.
- [94] Verdu J., 1993, **Structures macromoléculaires tridimensionnelles**, A3045, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [95] Tanaka T, 1981, **Gels**, Sci. Am. 244,124.
- [96] Roy C., Budtova T., Navard P., 2003, **Rheological Properties and Gelation of Aqueous Cellulose - NaOH Solutions**, Biomacromolecules 4, 259.
- [97] Fink H.P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J., 2001, **Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO solutions**, Prog. Polym. Sci. 26, 1473.
- [98] Dubose, A. 1905, Bull Soc Ind Rouen 33, 318.
- [99] Kuga S., 1980, **The porous structure of cellulose gel regenerated from calcium thiocyanate solution**, Journal of colloid and interface science 77, 413.
- [100] Jin H., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S., 2004, **Nanofibrillar cellulose aerogels**, Colloids and surfaces A 240, 63.
- [101] Frey M.W., Cuculo J.A., Khan S.A., 1996, **Rheology and gelation of cellulose/ammonia/ammonium thiocyanate solutions**, Journal of polymer science part B: Polymer physics 34, 2375.
- [102] Altena F.W., Shroder J.S, Van de Huls R., Smolders C.A, 1986, **Thermoreversible gelation of cellulose acetate solutions studied by differential scanning calorimetry**, Journal of polymer science part B: Polymer physics 24, 1725.
- [103] Reuvers A.J., Altena F.W., Smolders C.A., 1986, **Demixing and gelation behavior of ternary cellulose acetate solutions**, Journal of polymer science part B: Polymer physics 24, 1725.
- [104] Pimenov V.G., Drozhzhin V.S., Sakharov A. M., 2003, **Ultra-low density microcellular aerogels based on cellulose acetate**, Polymer science, Ser. B, 45,4.
- [105] Takahashi M., Shimazaki M., Yamamoto J., 2000, **Thermoreversible gelation and phase separation in aqueous methyl cellulose solutions**, Journal of polymer science part B: Polymer physics 24, 1725.
- [106] Desbrières J., Hirrien M., Rinaudo M., 1998, **A calorimetric study of methylcellulose gelation**, Carbohydrate polymers 37, 145.
- [107] Haque A., Morris E.R., 1993, **Thermogelation of methylcellulose. Part I: Molecular structures and processes**, Carbohydrates Polymers 22, 161.
- [108] Sarkar N., 1995, **Kinetics of thermal gelation of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose in aqueous solutions**, Carbohydrate Polymers 26, 195.
- [109] Li L., Thangamathesvaran P.M., Yue C.Y., Tam K.C., Hu X., Lam Y.C., 2001, **Gel network structure of methylcellulose in water**, Langmuir 17, 8062.
- [110] Kundu P.P., Kundu M., 2001, **Effect of salt and surfactant and their doses on the gelation of extremely dilute solutions of methyl cellulose**, Polymer 42, 2015.

- [111] Werbowyj R.S., Derek G.G., 1980, **Ordered phase formation in concentrated Hydroxypropylcellulose solutions**, *Macromolecules* 13, 69.
- [112] Gao J., Haidar G., Lu X., Hu Z., 2001, **Self-association of Hydroxypropylcellulose in water**, *Macromolecules* 34, 2242.
- [113] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., 1998, **Comprehensive Cellulose Chemistry, volume 2: Functionalization of cellulose**, Wiley.
- [114] Pierce A.G. (Jr.), Frick J.G. (Jr), 1967, **Crosslinking cotton with formaldehyde in phosphoric acid**, *Journal of applied polymer science* 11, 2577.
- [115] Rowland S.P., Post A.W., 1966, **A measure of effective crosslinks in formaldehyde-modified cotton celluloses**, *Journal of applied polymer science* 10, 1751.
- [116] Weatherwax R. C., Caufield D.F., 1978, **The pore structure of papers wet stiffened by formaldehyde crosslinking**, *Journal of colloid and interface science* 67, 498.
- [117] Yang C.Q., Andrews B.A.K., 1991, **Infrared spectroscopic studies of the nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics by use of polycarboxylic acids**, *Journal of applied polymer science* 43, 1609.
- [118] Chen D., Yang C.Q., Qiu X., 2005, **Aqueous polymerization of maleic acid and cross-Linking of cotton cellulose by poly(maleic acid)**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7921.
- [119] Zhou Y.J., Luner P., Caluwe P., 1995, **Mechanism of Crosslinking of papers with polyfunctional carboxylic acids**, *Journal of applied polymer science* 58, 1523.
- [120] Yang C.Q., Hu C., Lickfield G.C., 2002, **Crosslinking cotton with poly(itaconic acid) and in situ polymerisation of itaconic acid: fabric mechanical strength retention**, *Journal of applied polymer science* 87, 2023.
- [121] Yang C.Q., 1993, **Infrared spectroscopic studies of the effects of the catalyst on the ester Crosslinking of cellulose by polycarboxylic acids**, *Journal of applied polymer science* 50, 2047.
- [122] Luby P., Kuniak T., Fanter C., 1979, **Crosslinking statistics, 3. Relation between relative reactivity and accessibility of cellulose hydroxyl groups**, *Die Makromolekulare chemie* 180, 2379.
- [123] Bai Y.X., Li Y-F., 2006, **Preparation and characterization of crosslinked porous cellulose beads**, *Carbohydrate polymers* 64, 402.
- [124] Chelbli C., Cartillier L., 1998, **Cross-linked cellulose as tablet excipient : a binding / disintegrating agent**, *International journal of Pharmaceutics* 171, 1001.
- [125] Rivera-Armenta J.L., Heinze Th., Mendoza-Martinez A.M, 2004, **New polyurethane foams modified with cellulose derivatives**, *European polymer journal* 41, 2803.
- [126] Hatakeyama H., Hirose S., Nakamura K., Hatakeyama T., 1993, **New types of polyurethanes derived from lignocellulose and saccharides** in *Cellulosics: Chemical, Biochemical and material aspects*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology.
- [127] Kamath M., Mandal B. K., 1996, **Crosslinked copolymers of cyanoethylated cellulose**, *European polymer journal* 32, 285.
- [128] Tan C., Fung B. M., Newman J. K., Vu C., 2001, **Organic aerogels with very high impact strength**, *Advanced materials* 13, 644.
- [129] Anbergen U., Oppermann W., 1990, **Elasticity and swelling behaviour of chemically crosslinked cellulose ethers in aqueous systems**, *Polymer* 31, 1854.
- [130] Esposito F., Del Nobile M.A., Mensitieri, Nicolais L., 1996, **Water sorption in cellulose-based hydrogels**, *Journal of applied polymer science* 60, 2403.

- [131] Durand B., 1980, **Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks**, Edition technip, Paris.
- [132] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. (Editors), 2000, **Science of Carbon Materials**, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante.
- [133] Edison, 1879, **Electric lamp**, US Patent 223 898.
- [134] Burshell T.D., 1999, **Carbon materials for advanced technologies**, Elsevier.
- [135] Treusch O., Hofenauer A., Tröger F., Fromm J., Wegener G., 2004, **Basic properties of specific wood-based materials carbonised in a nitrogen atmosphere**, Wood science and technology 38, 323.
- [136] Shafizadeh F., 1984, **The chemistry of pyrolysis and combustion** in the Chemistry of solid wood, American chemical society, Washington DC.
- [137] Byrne C.E., Nagle D.C., 1997, **Carbonization of wood for advanced materials applications**, Carbon 35, 259.
- [138] Byrne C.E., Nagle D.C., 1997, **Carbonization wood monoliths - characterization**, Carbon 35, 267.
- [139] Fang M.X., Shen D.K., Li Y.X., Yu C.J., Luo Z.Y., Cen K.F., 2006, **Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis**, Journal of analytical and applied pyrolysis 77, 22.
- [140] Pekala R.W., Alviso C.T., LeMay J.D., 1990, **Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression**, Journal of non-crystalline solids 125, 67.
- [141] Biesmans G., Mertens A., Duffours L., Woignier T., Phalippou J., 1998, **Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels**, Journal of non-crystalline solids 225, 64.
- [142] Yamashita J., Ojima T., Shioya M., Hatori H., Yamada Y., 2003, **Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride)**, Carbon 41, 285.
- [143] Zhang R., Lu Y., Zhan L., Liang X., Wu G., Ling L., 2003, **Monolithic carbon aerogels from sol-gel polymerization of phenolic resins and methylolated melamine**, Carbon 41, 1660.
- [144] Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., Tran T.D., Mayer S.T., Miller J.M., Dunn B., 1998, **Carbon aerogels for electrochemical applications**, Journal of non-crystalline solids 225, 74.
- [145] Simon B., Hilaire M., Jehoulet C., Cousseau J-F., 2005, **Electrochemical cell having a carbon aerogel cathode**, US Patent application publication 0287421 A1.
- [146] Langohr D., 2004, **A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons**, thesis, ENSMP.
- [147] Fitzer E., Schafer W., Yamada S., 1968, **The formation of glasslike by pyrolysis of nonmelting resins**, Carbon 6, 217.
- [148] Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., Okazaki M., 1997, **Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde**, Carbon 35, 791.
- [149] Bock V., Emmerling A., Fricke J., 1998, **Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure**, Journal of non-crystalline solids 225, 69.
- [150] Reichenauer G., Emmerling A., Fricke J., Pekala R.W., 1998, **Microporosity in carbon aerogels**, Journal of non-crystalline solids 225, 210.
- [151] Fitzer E., Schafer W., Yamada S., 1969, **The formation of glasslike by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin**, Carbon 7, 643.

- [152] Hanzawa Y., Hatori H., Yoshizawa N., Yamada Y., 2002, **Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment**, Carbon 40, 575.
- [153] Fung A.W.P., Reynolds G.A.M., Wang Z.H., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Pekala R.W., 1995, **Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions**, Journal of non-crystalline solids 186, 200.
- [154] Pekala R.W., Alviso C.T., 1992, **Carbon aerogels and xerogels**, in Material Research Society Symposium Proceedings 270, National Laboratory.
- [155] Schwob Y., **Bois et charbon de bois**, Produit Chimique Ugué Kuhlmann.
- [156] Gille B., 1966, **Histoire de la métallurgie**, Que sais-je.
- [157] Donnet J.B., Wang T.K., Peng J.C.M. (editors), 1998, **Carbon fibers**, 3th edition, Marcel Dekker.
- [158] Hatakeyama T., Hatakeyama H., 2004, **Thermal properties of green polymers and biocomposites**, Kluwer Academic Publishers.
- [159] Duffy J.V., 1970, **Pyrolysis of treated rayon fiber**, Journal of applied polymer science 15, 715.
- [160] Ishida O., Kim D.Y., Kuga S., Nishiyama Y., Brown R.M., 2004, **Microfibrillar carbon from native cellulose**, Cellulose 11, 475.
- [161] Meier D., Faix O., 1999, **State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review**, Bioresource technology 68, 71.
- [162] Bridgwater A.V., 1999, **Principles and practice of biomass fast pyrolysis process for liquids**, Journal of analytical and applied pyrolysis 51, 3.
- [163] Graham R.G., Mok L.K., Bergougnou M.A., De Lasa H.I., Freil B.A., 1984, **Fast pyrolysis (ultrapYROLYSIS) of cellulose**, Journal of analytical and applied pyrolysis 6, 363.
- [164] Tang M.M., Bacon R., 1964, **Carbonization of cellulose fibers – I. Low temperature pyrolysis**, Carbon 2, 211.
- [165] Higgins H.G., 1958, **The degradation of cellulose in air at 250°C as shown by infrared spectroscopic examination**, Journal of polymer science 28, 645.
- [166] Konkin A.A., 1985, **Production of cellulose based carbon fibrous materials**, chap VIII of Handbook of composites volume 1 Strong fiber, Elsevier.
- [167] Salvetat-Delmotte J-P., Rubio A., 2002, **Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners**, Carbon 40, 1729.
- [168] Plaisantin H., 1999, **Etude de la carbonisation de fibres cellulosiques**, thèse de doctorat, Université Bordeaux I.
- [169] Delhaes P., Orly P., 2006, **Fibres de carbone et matériaux composites** dans Les matériaux carbonés, L'actualité chimique 295, 42.
- [170] Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F., 1988, **Active carbon**, Marcel Dekker, New York.
- [171] Cagnon B., 2002, **Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée**, Thèse de doctorat, Université de Perpignan.
- [172] Roskill information services, 2003, **The economics of activated carbons**, Londres, 183.
- [173] Norme ASTM D871-96, **Standard test methods of testing cellulose acetate**.
- [174] Pouchert C.J., 1985, **The aldrich library of FT-IR spectra**.
- [175] Philipp H.J., Bjork C.F., 1951, **Viscosity-molecular weight relationship for cellulose acetate in acetone**, Journal of polymer science 6, 549.
- [176] Richter R.H., Priester R.D., 1995, **Isocyanates, Organic**, Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology.

- [177] Norme ASTM D5155-96 **Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates.**
- [178] Wurtz A., 1848, Compt. Rend. 27, 242.
- [179] Bayer O., 1947, Angew. Chem A59, 257.
- [180] Wilson R.B., Roxy B., Chen Y., Paul I.C., Curtin D.Y., 1983, **Crystal structure and solid-state reactivity of 4,4'-methylenediphenyl isocyanate (MDI)**, J. Am. Chem. Soc. 105, 1672.
- [181] Goidssedet P.E.C., 1920, **Manufacture of new products derived from cellulose**, US Patent 1 357 450.
- [182] Malm C.J., Nadeau G.F., 1935, **Cellulose acetate carbamate**, US Patent 1 991 107.
- [183] Hearon W.M., Hiatt D., Fordyce C.R., 1943, **Carbamates of Cellulose and Cellulose Acetate. I. Preparation**, J. Am. Chem. Soc. 65, 829.
- [184] Donnelly M.J., Stanford J.L., Still R.H., 1991, **The conversion of polysaccharides into polyurethanes: a review**, Carbohydrate polymers 14, 221.
- [185] Mormann W., Michel U., 2002, **Improved synthesis of cellulose carbamate without by-products**, Carbohydrate polymers 50, 201.
- [186] Anzuino G., Pirro A., Rossi O., Polo Friz L., 1975, **Reaction of diisocyanates with alcohols I - Uncatalysed reactions**, Journal of polymer science 13, 1657.
- [187] Anzuino G., Pirro A., Rossi O., Polo Friz L., 1975, **Reaction of diisocyanates with alcohols II - Catalysed reactions**, Journal of polymer science 13, 1667.
- [188] Adkins R.L., Miller W.E., 2003, **Allophanates of polymeric MDI**, US Patent 6 528 609.
- [189] Masmoudi Y., 2006, Thèse ENSMP, **Etude du séchage au CO₂ supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés: Application aux aérogels de silice monolithiques.**
- [190] Chang C.J., Day C.Y., Ko C.M. Chiu K.L., 1997, **Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures**, Fluid Phase Equilib 131, 243.
- [191] Pierre A.C., Pajonk G.M., 2002, **Chemistry of aerogels and their applications**, Chemical Reviews 102, 4243.
- [192] Van Bommel M.J., De Haan A.B., 1994, **Drying of silica gels with supercritical carbon dioxide**, Journal of materials science 29, 943.
- [193] Barton A.F.M., 1991, **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters** (2nd ed.), CRC Press, chapter 14.
- [194] Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, 1999, **Polymer handbook** 4th ed., Wiley, chapter 8.
- [195] Takahashi S., 1983, **Determination of cohesive energy densities of unsaturated polyester resins from swelling measurements**, Journal of applied polymer science 28, 2847.
- [196] Errede L.A., 1986, **Polymer swelling 5. Correlations of relative swelling of poly(styrene-co-divinylbenzene) with the Hildebrand solubility parameter of the swelling liquid**, Macromolecules 19, 1522.
- [197] Bisson A., 2004, **Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base de silice pour la super isolation thermique**, Thèse ENSMP.
- [198] Scherer G.W., 1998, **Adsorption in aerogel networks**, Journal of Non-Crystalline solids 225, 192.
- [199] Hay B., Filtz J.R., Batsale J-C., 2004, **Mesure de la diffusion thermique par la méthode flash**, R2955 Techniques de l'ingénieur, Paris.

- [200] Rigacci A., 1998, **Elaboration d'aérogels de silice monolithiques et étude des relations entre leur structure et leur conductivité thermique équivalente**, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- [201] Isover, 2004, **Catalogue des produits et solutions d'isolation**, p 92.
- [202] Norme ASTM D 4164-03, **Standard Test Method for Mechanically Tapped Packing Density of Formed Catalyst and Catalyst Carriers**.
- [203] Melka S., 1996, **Etude théorique et expérimentale des transferts thermiques dans les milieux poreux granulaires pour l'isolation thermique**, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- [204] Fricke J., Hummer E., Morper H-J, Scheuerpflug P., 1989, **Thermal properties of silica aerogels**, Proceedings of the 2nd International symposium on aerogels, Montpellier, p87.
- [205] Daudon J-L., 2001, **Thermogravimétrie**, P1260, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [206] Teyssedre G., Lacabanne C., 1996, **Caractérisation des polymères par analyse thermique**, P3770, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [207] Job N., Théry A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzaud J-N., Béguin F., Pirard J-L., 2005, **Carbon aerogels cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials**, Carbon 43, 2381.
- [208] Sarrazin C., 2002, **Piles électriques: piles au lithium**, D3322, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [209] Antoine O., Durand R. 2000, **RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion: H₂O₂ production in PEMFC cathode conditions**, Journal of Applied Electrochemistry 30, 839.
- [210] Marie J., Berthon-Fabry S., Achard P., Chatenet M., Pradourat A., Chainet E., 2004, **Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths**, Journal of Non-Crystalline solids 350, 88.
- [211] Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., 2003, **Texture des matériaux pulvérulents et poreux**, P1050, Techniques de l'ingénieur, Paris.

- **Articles**

Cellulose-based aerogels

F. Fischer, A. Rigacci, R. Pirard, S. Berthon-Fabry, P. Achard
Polymer 47, 7636 (2006).

**Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes:
Electrochemical characterization**

E. Guilminot, F. Fischer, M. Chatenet, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, P. Achard, E. Chainet
Journal of power sources (article soumis le 5/7/2006, en cours de révision)

- **Communications**

13th Internationnal workshop on sol-gel science and technology, Los Angeles, USA, 21-26 août 2005,
Communication écrite et par poster.

Cellulose aerogels: Elaboration and characterization, p 241.

F. Fischer, A. Rigacci, R. Pirard, S. Berthon-Fabry and P. Achard.

7th European Symposium on Electrochemical Engineering, Toulouse, France, October 2005,
Communication écrite et par poster.

Nanostructured carbons from cellulose aerogels for PEM-FC electrodes: elaboration and electrochemical characterization, p 333.

F. Fischer, E. Guilminot, M. Chatenet, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, E. Chainet, P. Achard.

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS À BASE D'ACÉTATE DE CELLULOSE POUR APPLICATIONS ÉNERGÉTIQUES

Résumé

Les matériaux nanostructurés ont des propriétés remarquables (surfaces d'échanges élevées, effet de confinement,...) issues de leurs très faibles dimensions caractéristiques. La démarche mise en place dans le cadre de ces travaux de thèse consiste à transposer les procédés classiques d'élaboration des matériaux nanostructurés de type aérogel (combinant synthèse sol-gel et extraction au CO₂ supercritique) à des précurseurs cellulosiques.

Le travail a été subdivisé en quatre parties qui portent respectivement sur une étude approfondie de la bibliographie, la mise au point et l'étude des formulations chimiques conduisant à des aérogels à partir d'acétate de cellulose, les caractérisations (chimiques, structurales et thermiques) des matériaux nanostructurés élaborés, et finalement l'étude des premiers carbones obtenus par pyrolyse des matrices organiques.

Les formulations et le protocole sol-gel conduisent à des gels chimiques par réticulation de l'acétate de cellulose à l'aide d'un isocyanate polyfonctionnel. Les aérogels obtenus après extraction du solvant au CO₂ supercritique sont nanostructurés et essentiellement mésoporeux. Les caractérisations structurales ont notamment permis de dégager des corrélations entre les paramètres chimiques de la synthèse (concentration en réactifs, taux de réticulation, degré de polymérisation) et les propriétés poreuses des matériaux (densité, porosité, distribution de taille des pores). Un aérogel ultraporeux de référence, avec une masse volumique égale à 0,245 g .cm⁻³ et un volume mésoporeux de 3,40 cm³ .g⁻¹ a ainsi été élaboré. Une fois mis sous forme divisée, il présente une conductivité thermique de 0,029 W .m⁻¹ .K⁻¹. D'autre part, les carbones obtenus après pyrolyse du réseau solide organique puis broyage sont nanostructurés et nanoporeux, malgré les nombreuses modifications structurales intervenant lors de l'étape de carbonisation.

Les matériaux élaborés dans le cadre de cette thèse sont caractérisés et évalués pour des applications liées à l'énergétique telles que l'isolation thermique (aérogels organiques) mais également pour le stockage et la conversion d'énergie par voie électrochimique (aérogels de carbone).

Mots clés : aérogel, acétate de cellulose, réticulation uréthane, isolation thermique, pyrolyse, carbone, électrodes.

SYNTHESIS AND STUDY OF NANOSTRUCTURED CELLULOSE ACETATE BASED MATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS

Abstract

Nanostructured materials have unique properties (high exchange areas, containment effect,...) because of their very low characteristic dimensions. The elaboration way set up in this PhD work consists in applying the classical processes for the preparation of aerogel-like materials (combining sol-gel synthesis and CO₂ supercritical extraction) to cellulosic polymers.

This work is divided in four parts: a literature review, the presentation and the study of the chemical synthesis that leads to cellulose acetate-based aerogel, the characterizations (chemical, structural and thermal) of the elaborated nanomaterials, and finally the study of the first carbons that were obtained after pyrolysis of the organic matrix.

The formulations and the sol-gel protocol lead to chemical gels by crosslinking cellulose acetate using a polyfunctional isocyanate. The dry materials obtained after solvent extraction with supercritical CO₂ are nanostructured and mainly mesoporous. Correlations between chemical synthesis parameters (reagent concentrations, crosslinking rate and degree of polymerisation) and porous properties (density, porosity, pore size distribution) were highlighted thanks to structural characterizations.

An ultraporous reference aerogel, with a density equals to 0,245 g .cm⁻³ together with a mesoporous volume of 3,40 cm³ .g⁻¹ was elaborated. Once in granular shape, this material has a thermal conductivity of 0,029 W .m⁻¹ .K⁻¹. In addition, carbon materials produced after pyrolysis of the organic matrix and after grinding are nanostructured and nanoporous, even if important structural modifications have occurred during the carbonisation process.

The elaborated materials are evaluated for applications in relation with energy such as thermal insulation (organic aerogels) but also for energy conversion and storage through electrochemical way (carbon aerogels).

Key words : aerogel, cellulose acetate, urethane crosslinking, thermal insulation, pyrolysis, carbon, electrodes.

Laboratoire d'accueil :	Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris Rue Claude Daunesse - B.P. 207 - F-06904 Sophia Antipolis Cedex
Thèse présentée par :	FISCHER Florent le : 14 décembre 2006
Discipline :	« Energétique » - Ecole des Mines de Paris
